Untersuchungen über polare Ethylene und (2-Aza-)1.3-Butadiene

Synthesen von 1.3-Dithietanen und (Hetero)Aromaten

Ulrich Heinemann

1979

Untersuchungen über polare Ethylene und (2-Aza-)1.3-Butadiene

Synthesen von 1.3-Dithietanen und (Hetero)Aromaten

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität

vorgelegt von
Ulrich Heinemann
aus Bremen

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Grashey

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1979

per aspera ad astra

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1975 bis Juli 1979 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für viele wertvolle Ratschläge, die Förderung dieser Arbeit und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Für die kameradschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis und für viele anregende Diskussionen danke ich meinen Kollegen.

Herrn Clemens Schlierf danke ich für seine geschickte und erfreuliche Mitarbeit.

Ferner möchte ich Fräulein Beate Kellndorfer, Herrn Claus Hölzel und Herrn Reinhard Grenz für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums danken.

Mein Dank gilt auch den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektroskopischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung von Analysen und Spektren.

Das rasche Zusammenschreiben dieser Arbeit wurde erst möglich durch die Mithilfe von Fräulein Lydia Steinmayer, der ich die Anfertigung der Formelbilder verdanke; Frau Rosemarie Feldschmied, Fräulein Christa Luff und Fräulein Birgit Bischoff danke ich für die maschinenschriftliche Abfassung des Skriptums und Herrn Dipl. Chemiker Eckard Kujath sowie Herrn Dr. Heinz Kölbl für sorgfältiges Korrekturlesen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A)	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
B)	Allgemeiner Teil.....	11
1.	Synthese von S-Alkenyl-dithiocarbaminaten.....	11
1.1.	Allgemeines.....	11
1.2.	Umsetzung des Natrium-dithiocarbaminats 49 mit den elektronenarmen Chloralkenen 50.....	11
2.	Donor-akzeptor-substituierte Methylen-1.3-dithietane.....	14
2.1.	Synthese.....	14
2.1.1.	Allgemeines.....	14
2.1.2.	Synthese von 4-Spiro-2-(akzeptor-methylen)-1.3-dithietanen.....	15
2.1.2.1.	Umsetzungen geminaler Dichlorverbindungen mit Dinatrium-dicyan-dithioacetat (59).....	15
2.1.2.2.	Umsetzungen geminaler Dichlorverbindungen mit 2.2-Di-n-butyl-1.3.2-dithiastannetanen.....	17
2.1.2.2.1.	Allgemeines.....	17
2.1.2.2.2.	Umsetzungen geminaler Dichlorverbindungen mit dem Zinn-Schwefel-heterocyclus 65.....	17
2.1.2.2.3.	Umsetzungen von Dichlor-dibenzotropiliden 60 und Dichlorfluoren 70 mit dem Zinn-Schwefel-heterocyclus 67.....	20
2.1.3.	Synthesen von Iminiumsalzen mit 65.....	22
2.1.3.1.	Synthese des Iminiumsalzes 80.....	22
2.1.3.2.	Synthese des Vinamidiniumsalzes 82.....	23
2.1.4.	Synthese eines 2-Dicyanmethylen-1.3-dithiolans.	24
2.2.	Reaktionen.....	26
2.2.1.	Allgemeines.....	26
2.2.2.	Entschwefelung von 61 mit Tri-n-butylphosphin (90) und Alkylierung von 94.....	27
2.2.3.	Umsetzungen von 61 und 69b mit 1-Diethylamino-propin (11).....	30
3.	Elektronenreiche 1.3-Butadiene.....	33
3.1.	Stabile 1.3-Butadiene.....	33
3.1.1.	Synthese.....	33

Seite

3.1.1.1. Allgemeines..... 33
3.1.1.2. Umsetzung der Ester 101/101a mit Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid..... 33
3.1.1.3. Umsetzung der Ester 101/101a mit Dimethylformamiddiethylacetal (103)..... 35
3.1.2. Reaktion des Butadiens 104 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (105)..... 37
3.1.3. Reaktion des Tricarbonsäureesters 109 mit konz. Schwefelsäure..... 39
3.2. Instabile 1.3-Butadiene..... 40
3.2.1. Allgemeines..... 40
3.2.2. Deprotonierung der Salze 111a,b und Umsetzung der Butadiene 112a,b mit 105..... 41
3.2.3. Synthese von 2-akzeptor-substituierten Cyaninsalzen als Vorstufen für "polare" Butadiene.... 43
3.2.3.1. Allgemeines..... 43
3.2.3.2. Umsetzung der Enamine 120a-d mit Chlormethylendimethyliminiumchlorid (118)..... 44
3.2.4. Deprotonierung der Cyaninsalze 121a-d und Umsetzung der Butadiene 122a-d mit 105..... 45
3.2.4.1. Umsetzung der Butadiene 122 mit 1 Äquivalent 105..... 46
3.2.4.2. Umsetzung der Butadiene 122 mit 2 Äquivalenten 105..... 50
3.2.5. Synthese von 2-Pyridonen und 2-Thiopyridonen aus den Butadienen 122c,d und Heterokumulenen.. 53
3.2.5.1. Allgemeines..... 53
3.2.5.2. Umsetzung der Butadiene 122c,d mit Phenylisocyanat (133a) und -isothiocyanat (133b)..... 53
4. Elektronenreiche 2-Aza-1.3-butadiene..... 56
4.1. Allgemeines..... 56
4.2. Stabile 4-donor-substituierte 2-Aza-1.3-diene.. 59
4.2.1. Synthese..... 59
4.2.1.1. Allgemeines..... 59
4.2.1.2. 4-Dimethylamino-2-aza-1.3-diene..... 59
4.2.1.2.1. 1-Aryl-2-aza-diene durch Umsetzung der Schiff-

		Seite
	schen Basen 140a-e mit Säureamidacetalen.....	59
4.2.1.2.2.	Synthese der 1-Dimethylamino-2-aza-butadiene 144a,b und des 1.1-Bis-dimethylamino-2-aza-butadiens 144c.....	62
4.2.1.2.3.	Synthese des 1.1-Bis-methylthio-2-aza-butadiens 146.....	64
4.2.1.3.	4.4-Bis-methylthio-2-aza-1.3-butadiene.....	64
4.2.1.3.1.	Umsetzung der Schiffschen Basen 140a und f mit Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid.....	64
4.2.1.3.2.	Umsetzung der Schiffschen Base 145 mit Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid....	66
4.2.2.	Reaktionen.....	66
4.2.2.1.	Synthese von 6-Aryl-pyridin-2.3.5-tricarbonsäureestern.....	67
4.2.2.1.1.	Allgemeines.....	67
4.2.2.1.2.	Umsetzung der Azadiene 141a-c mit 105.....	68
4.2.2.2.	Synthese von Azolen.....	70
4.2.2.2.1.	Allgemeines.....	70
4.2.2.2.2.	Umsetzung von 146 mit verd. Salzsäure, Schwefelwasserstoff und primären Aminen.....	71
4.3.	Instabile 1.3-Bis-dimethylamino-2-aza-1.3-diene	73
4.3.1.	Allgemeines.....	73
4.3.2.	Synthese.....	73
4.3.2.1.	Herstellung von 2-Aza-vinamidiniumsalzen als Vorstufen.....	73
4.3.2.1.1.	Allgemeines.....	73
4.3.2.1.2.	Umsetzung der Amidin-hydrochloride 159a-d mit den Säureamid-Addukten 160a,b.....	75
4.3.3.	Umsetzung der 2-Aza-butadiene 162a-c und 166 mit elektronenarmen Acetylenen.....	76
4.3.3.1.	Umsetzungen mit 105.....	76
4.3.3.2.	Umsetzungen mit Propiolsäureester 170.....	79
4.3.4.	Umsetzung des Azadiens 162b mit 133a,b.....	81
4.3.5.	Ergänzende Bemerkungen zu den instabilen 2-Aza-butadienen.....	83

Seite

5. 2-Aza-pentamethiniumsalze..... 84
5.1. Allgemeines..... 84
5.2. Synthese der 2-Aza-pentamethiniumsalze 181a-d und des 2.4-Diaza-salzes 183..... 84
5.3. Cyclisierung der Salze 181a,b,d zu den Pyrimidinen 187a-c..... 86
6. Versuche zur Synthese elektronenreicher Aromaten..... 88
6.1. Allgemeines..... 88
6.2. Deprotonierung des Salzes 181c..... 89
6.3. Versuch der Synthese des 2.4.6-Tris-dimethylamino-pyridins..... 91
6.4. Synthesen des 1.3.5-Tris-dimethylamino-benzols (198)..... 93
6.4.1. Allgemeines..... 93
6.4.2. Herstellung von 198..... 93

C) Experimenteller Teil..... 97

D) Zusammenfassung..... 137

E) Literaturverzeichnis..... 141

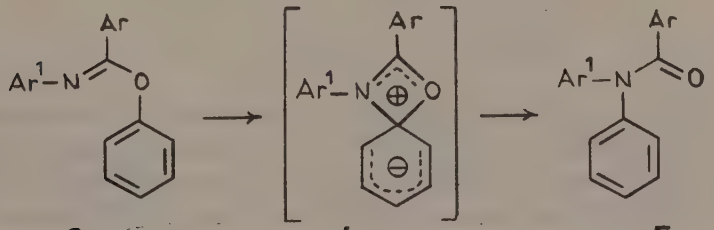
A) Einleitung und Aufgabenstellung

Im Rahmen von Untersuchungen der sog. Cycloacylierung hatte J.Stetter[1] mehrfach Ringverengungen beobachtet, die sich als [1.3]-Umlagerungen verstehen lassen.

Schema 1

1 2

Thermische [1.3]-Umlagerungen lassen sich durch das Schema 1 wiedergeben, wobei X und Y meist Heteroatome sind. Als präparativ bedeutendes Beispiel sei die Chapman-Umlagerung[2-4] (R = Aryl, X = N-Aryl, Y = O, Z = Aryl) genannt, die im Bereich von 200-300°C abläuft. Untersuchungen zum Mechanismus dieser Umlagerung[5-7] haben gezeigt, daß sie über eine intramolekulare nucleophile aromatische Substitution 3 → 4 → 5 abläuft.



3 4 5

Sieht man von sterischen Effekten ab, sollten Substituenten, die zur Ladungsstabilisierung befähigt sind, also Donor- und Akzeptorreste, Strukturen wie 4 begünstigen. [1.3]-Umlagerungen von Systemen 1, die als Substituenten R einen Donorrest tragen (Schema 2), sind in der Literatur mehrfach beschrieben.

Schema 2

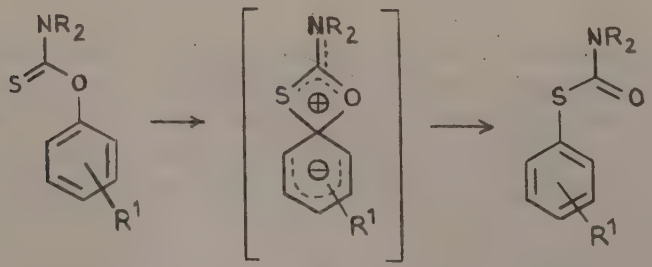
Do = Donor

6 **7**

Do	X	Y	Z	Lit.
R_2N	S	O	Aryl	8-10
ArS	S	O	Aryl	13
ArO	S	O	Aryl	9,11,12
R_2N	S	O	$N=CR_2$	14
R_2N	CR_2	O	RC=O	15
R_2N	CR_2	O	RC=NR	1a
R_2N	CR_2	O	$RC=CA_2$	1b
R_2N	CR_2	NR	RC=O	1b

A = Akzeptor, Ar = Aryl

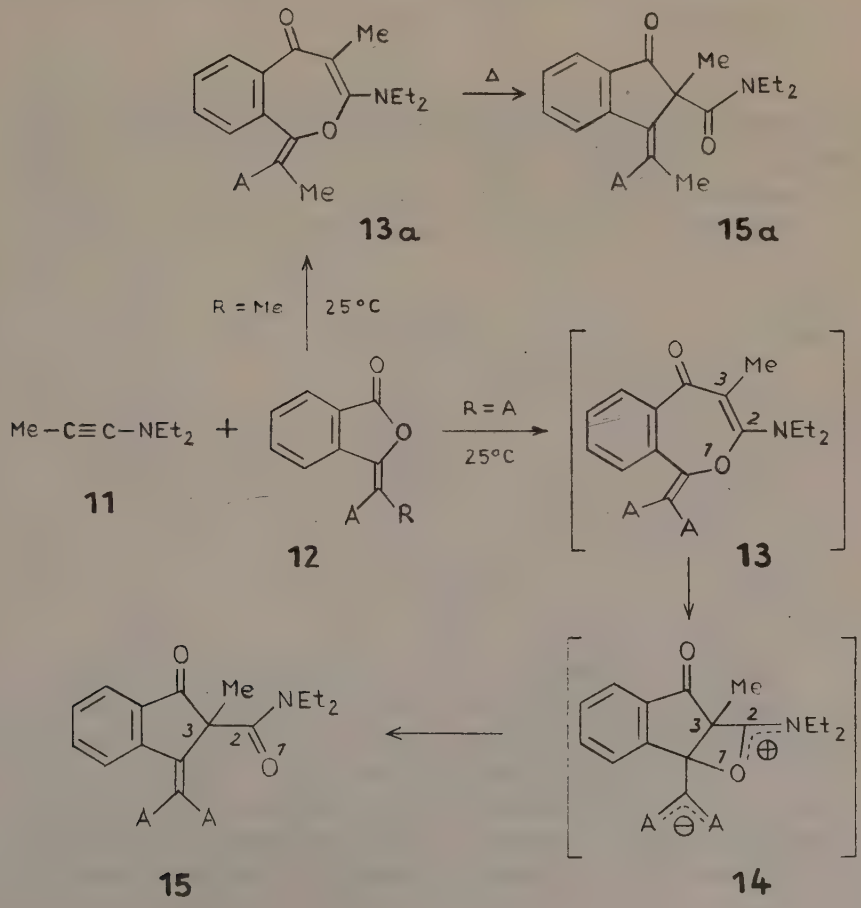
Als Beispiel sei die Newman-Kwart-Umlagerung[8-10] (in Schema 2 Do = NR_2, X = S, Y = O, Z = Aryl) genannt, die - bei 130-300°C - nach dem gleichen Mechanismus wie die Chapman-Umlagerung abläuft[16], jedoch im ganzen nicht so hohe Reaktionstemperaturen



8 **9** **10**

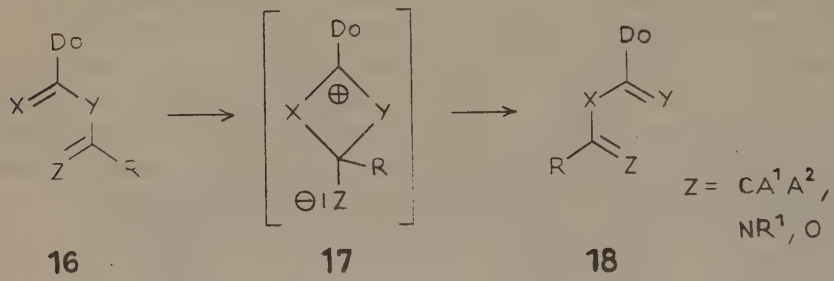
wie diese benötigt. Dies könnte für eine Stabilisierung von 9 sprechen. Ist R^1 in 8 ein Akzeptorrest, wird die Umlagerung zu 10 weiter erleichtert.

Systeme 6, in denen Z keinen Arylrest, sondern eine aktivierte Doppelbindung darstellt, lagern sich teilweise schon unter milden Bedingungen um. Die Umsetzung des Phthalids 12 (R=A) mit dem Inamin 11 soll dies belegen[1]. 13 kann nicht gefaßt werden, es wird nur das umgelagerte Produkt 15 isoliert. 12 mit nur einem Akzeptor an der Doppelbindung (R=Me) vereinigt sich mit 11 zum 7-Ring 13a, der erst beim Erhitzen in 15a übergeht. Der deutliche Substituenteneffekt legt die Annahme nahe, daß sich intermediär ein Dipol der Struktur 14 ausbildet.



Die Umlagerung des Systems 13 zu 15 läßt sich in das Schema 3 einordnen, das allgemein Systeme 6 (Schema 2) mit Z≠Aryl beschreibt.

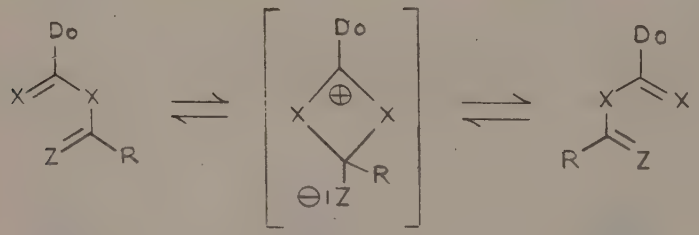
Schema 3



16 17 18

Das Auftreten einer dipolaren Zwischenstufe 17 sollte durch ladungsstabilisierende Substituenten begünstigt werden. Bei Systemen des Typs 16 (Schema 3) mit X=Y, also 19 (s. Schema 4), ist eine entartete Umlagerung mit 20 als Zwischenstufe zu erwarten.

Schema 4



19 20 19a

Obwohl es zahlreiche stabile, d.h. isolierbare 1.4-Dipole gibt[17-19], ist damit zu rechnen, daß die 1.4-Dipole 17 (Schema 3) bzw. 20 (Schema 4) wegen der Spannung im Vierring instabil und - wenn überhaupt - nur indirekt nachweisbar sind. Um in diesem Fall weiteren Aufschluß über Systeme dieser Art

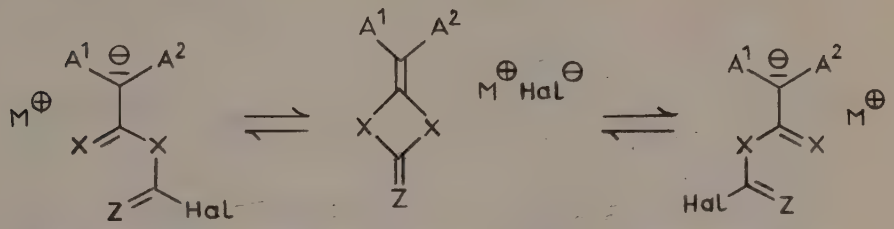
zu erhalten, könnte man daran denken, "monopolare" Vierringe 22 (Schema 5) statt der Dipole 17 bzw. 20 aus den "Hetero-di-π-methanen" 21 (19, R=Hal) zu erzeugen.

Schema 5

21 22 21a

Die Weiterentwicklung dieses Gedankenganges führt zu den Vierringen 24 (Schema 6), die aus den Anionen 23 resultieren könnten.

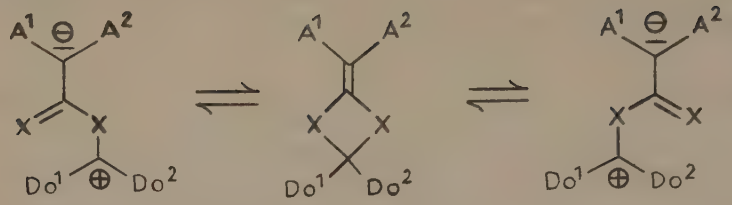
Schema 6



23 24 23a

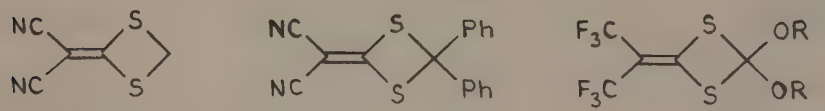
Schließlich kann man auch an Vierringe des Typs 26 (Schema 7) denken, die sich auf die 1.4-Dipole 25 zurückführen lassen.

Schema 7



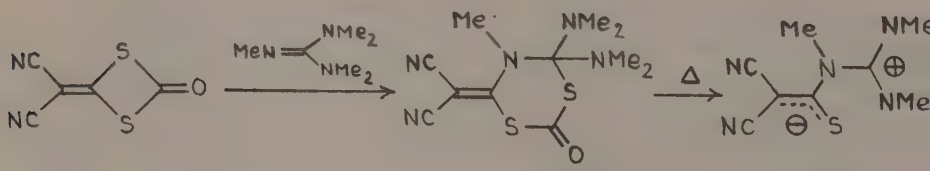
25 26 25a

Zu den Verbindungen, die dem Typ 24 entsprechen, gehören die Desaurine[20-22] (X=S, Z=CA^1A^2) und die Methylen-1.3-dithietan-2-one[23] (X=S, Z=O), wie z.B. 30 (s.u.). Über Verbindungen, die der Struktur 26 mit X=S (Schema 7) zuzuordnen sind, ist bislang nur wenig bekannt geworden. Neben dem Dicyanmethylen-Grundkörper 27[24] und Derivaten mit anderen Akzeptorresten[25] sind 28[20] und 29[26] weitere Vertreter dieses Typs.



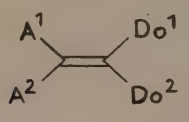
27 28 29 R = Me, Ph

1.4-Dipole der allgemeinen Form 25 (Schema 7) sind bei ausreichender Ladungsstabilisierung isolierbar, wie eine Arbeit über den Dipol 31[27] zeigt, die im Verlauf unserer Untersuchungen veröffentlicht worden ist.

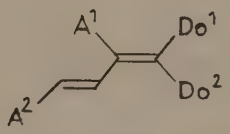


30 31

Die Vierringe 24 und 26 (z.B. 30 und 27-29) sind auch den Ketenacetalderivaten zuzuordnen. Man hat es hier generell mit 1-akzeptor-2-donorsubstituierten Ethylenen 32 zu tun. Aus diesen kann man sich die entsprechenden Butadiene 33 abgeleitet denken.

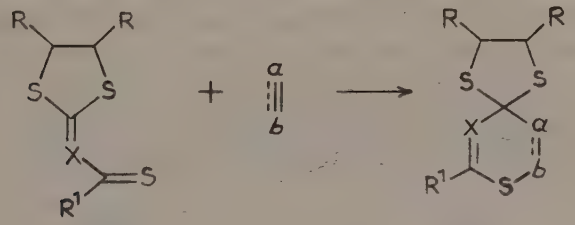


32

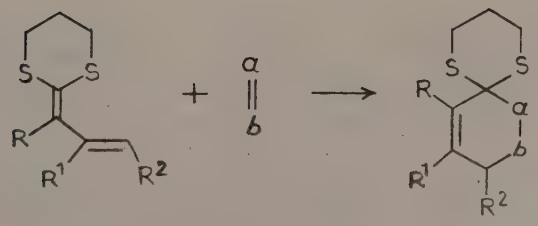


33

Elektronenreiche, speziell auch thiosubstituierte Butadiene sind in den letzten Jahren mit zunehmendem Interesse untersucht worden. So reagieren konjugierte cyclische Ketenmercaptale wie 34[28,29] und 36[30] mit einer Reihe von elektronenarmen Dienophilen zu spirocyclischen Addukten 35 und 37. Entsprechende Verbindungen mit einem 1.3-Dithietanring sind dagegen nicht bekannt.



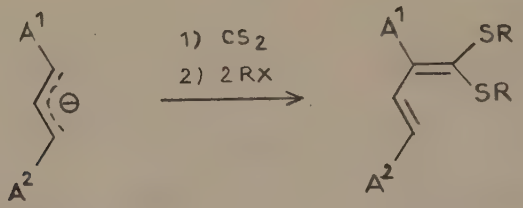
34 35



36 37

Die Butadiene 33 mit Do=SR müßten analog herstellbar sein wie die Ethylene 32, d.h. aus den Allylanionen 38 nach Schema 8:

Schema 8

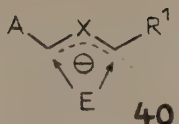


38 39

Sofern A^1 und A^2 in 38 verschiedene Akzeptorreste sind, sollte im Falle kinetisch kontrollierter Reaktionen das von R.Gompper und H.-U.Wagner abgeleitete Allopolarisierungs-Prinzip[31] über die Produktbildung Auskunft geben.

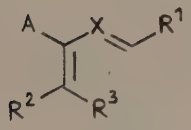
Das Syntheseprinzip für 39 ließe sich in zwei Richtungen erweitern. Einerseits könnten außer Schwefelkohlenstoff andere C_1-Bausteine wie Orthocarbonsäure- und Orthokohlensäure-Derivate bzw. sich davon ableitende Carbenium-Ionen als Elektrophile eingesetzt werden. Andererseits böte die Einbeziehung der 2-Aza-Analoga von 40a, d.h. 40b, weitere präparative Möglichkeiten (Schema 9). Man käme so zu den 2-Aza-butadienen 41b bzw. 42b, über deren Reaktionen bislang nur wenig bekannt geworden ist.

Schema 9

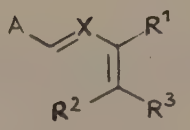


40

a: X = CR
b: X = N



41

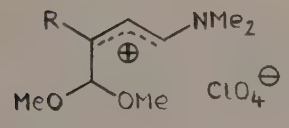


42

E
CS_2/MeI
$Me_2\overset{\oplus}{N}=CH-Y\ X^{\ominus}$
(Y=OR',Cl) etc.

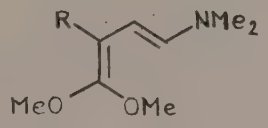
R^2	R^3
MeS	MeS
Me_2N	H

Die Synthese von 1.3-Dienen nach dem in Schema 9 dargestellten Muster ist an die Voraussetzung geknüpft, daß die "Allyl-Komponente" eine aktivierende Gruppe trägt. Diene 44, die nur Donorreste enthalten, sind andererseits durch Deprotonierung der Cyaninsalze 43[32] erhalten worden.



43

NaH

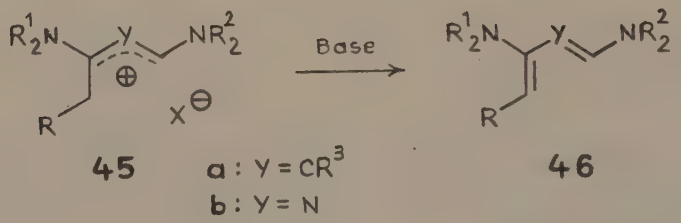


44

R = NMe_2 , OEt

Polare, elektronenreiche 1.3-(Hetero)dien-Systeme besitzen für Cycloadditionen ein bedeutendes Synthesepotential (vgl. [33]). Die Bildung der 1.3-Diene 44 aus 43 sollte der Spezialfall einer allgemeinen Reaktionsfolge sein, bei der 1-Alkyl-vinamidiniumsalze 45a (Schema 10) und die entsprechenden 1-Alkyl-2-aza-vinamidiniumsalze 45b mit Basen in die Butadiene 46a bzw. 2-Aza-butadiene 46b übergeführt werden.

Schema 10



45 a: Y = CR^3 b: Y = N 46

Aus 45 sollten auch Hexatriene herstellbar sein, die den Zugang zu Aromaten eröffnen[34].

Aufgabe dieser Arbeit war es,

a) donor-akzeptor-substituierte Methylen-1.3-dithietane und

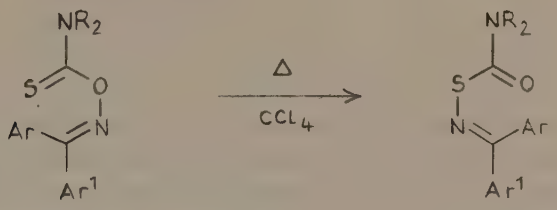
b) "polare" 1.3-Diene sowie im besonderen deren 2-Aza-Analoga herzustellen und die Eignung dieser Produkte für die Synthese cyclischer Verbindungen zu untersuchen.

B) Allgemeiner Teil

1. Synthese von S-Alkenyl-dithiocarbaminaten

1.1. Allgemeines

Dem O-Aryl-thion-carbaminat 8 vergleichbar sind die Oxim-Derivate 47, die sich schon bei ca. 75°C (siedender Tetrachlorkohlenstoff) umlagern[14].

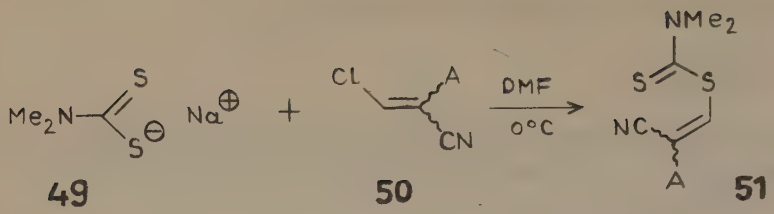


47 48

Um eine dipolare Zwischenstufe bei Umlagerungen dieser Art nachzuweisen, erschien es zweckmäßig, solche Systeme des Typs 6 zu synthetisieren, die einer entarteten Umlagerung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur unterliegen. Hierfür boten sich die Verbindungen 51 an.

1.2. Umsetzung des Natrium-dithiocarbaminats 49 mit den elektronenarmen Chloralkenen 50

Das leicht zugängliche Natrium-Salz 49 der N.N-Dimethyl-dithiocarbamidsäure setzt sich mit den Chloralkenen 50a und b unter milden Bedingungen zu den kristallinen Dithiocarbaminaten 51 um (spektrale Daten s. Tabelle 1).



49 50 51

a: A = CO_2Me

b: A = CN

Wie die Hochtemperatur-^{1}H-NMR-Spektren (aufgenommen in [D_6]-Dimethylsulfoxid) ausweisen, gehen die Dithiocarbaminate 51 beim Erwärmen auf ca. 50-100°C unter Schwefelkohlenstoff-Verlust in die Enamine 54[35] über. Demnach muß angenommen werden, daß nicht der erwartete Dipol 52 auftritt, sondern die C=C-Doppelbindung vom Stickstoff angegriffen wird, wobei 53 als dipolare Zwischenstufe durchlaufen wird. Ein Hinweis auf die gesuchte Struktur 52 findet sich nicht.

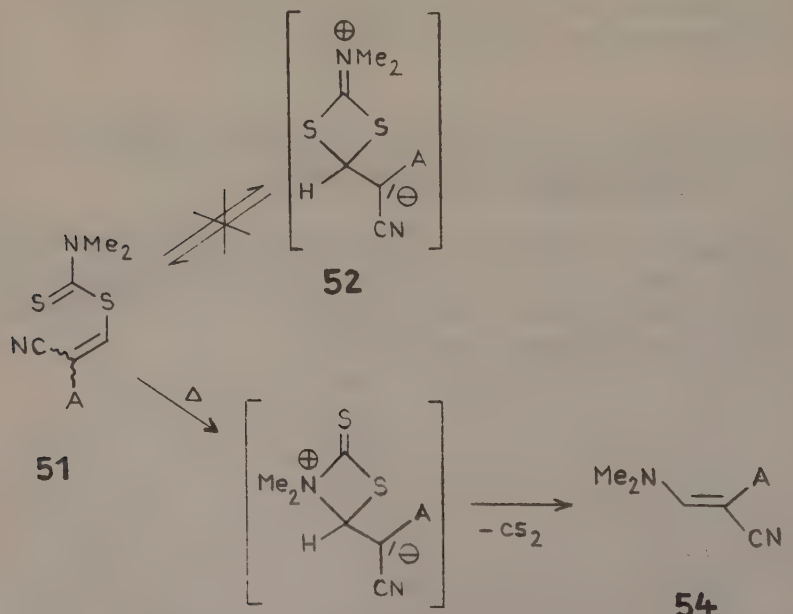


Tabelle 1 Spektrale Daten von 51a und b

51	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
a	3.50 (s, 6H) 3.58 (s, 3.93 (s,3H) 9.71 (s,1H)	2223 1738 1560 1520
b	3.65 (s,6H) 9.51 (s,1H)	2228 1541 1515

2. Donor-akzeptor-substituierte Methylen-1.3-dithietane

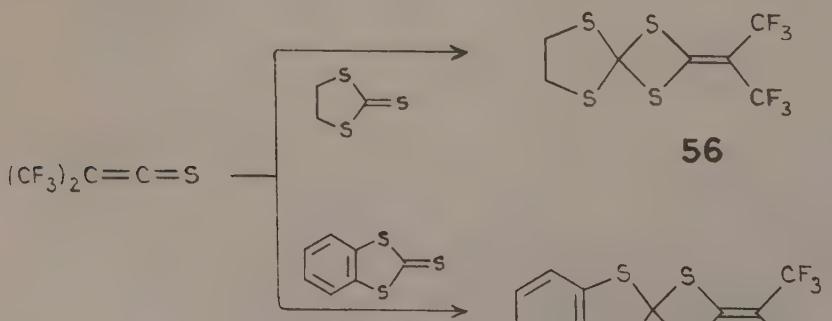
2.1. Synthese

2.1.1. Allgmeines

Die unter 1. beschriebenen Ergebnisse führten zu der Überlegung, dem Strukturtyp 52 näherzukommen, indem man Verbindungen des Typs 26 mit X=S (vgl. Einleitung Schema 7) bzw. 22 mit Do=NR_2, X=S, Z=CA^1A^2 (vgl. Einleitung Schema 5) synthetisiert.
Über 1.3-Dithietane der genannten Art ist bislang nur wenig veröffentlicht worden. So sind seit einigen Jahren die Iminium-Salze 55 bekannt, die bei der sauren Cyclisierung von Bis-N.N-dialkyldithiocarbaminaten entstehen[36].

55

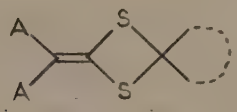
Die Reaktionen von Bis-trifluormethyl-thioketen mit cyclischen Trithiocarbonaten führten zu den spirocyclischen Verbindungen 56 und 57[26]. 57 zerfällt bereits bei Raumtemperatur wieder in die Ausgangskomponenten.



56

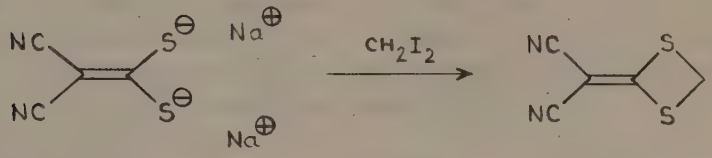
57

Zunächst war zur Gewinnung von 58 die Erweiterung des mehrfach angewandten Syntheseprinzips für Methylen-1.3-dithietane wie



58

z.B. 27[24] naheliegend, nämlich die Umsetzung von Dianionen mit geminalen Dihalogenverbindungen.

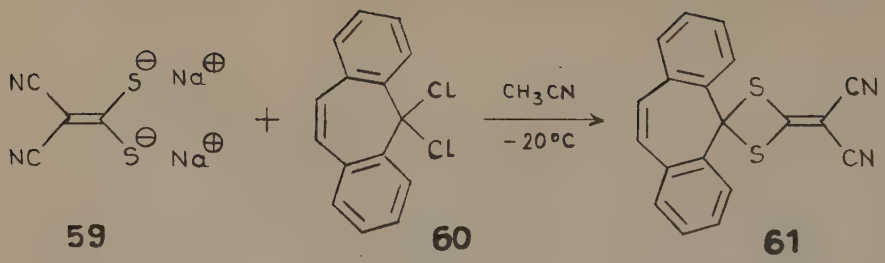


59 27

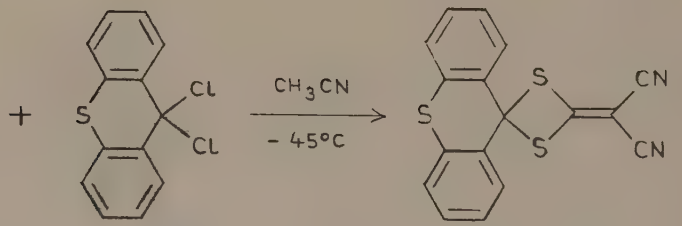
2.1.2. Synthese von 4-Spiro-2-(akzeptor-methylen)-1.3-dithietanen

2.1.2.1. Umsetzungen geminaler Dichlorverbindungen mit Dinatrium-dicyan-dithioacetat (59)

Läßt man das Dinatrium-Salz 59 in Acetonitril bei -20°C auf Dichlor-dibenzotropiliden (60) einwirken, so läßt sich 61 als gut kristallisierende stabile Substanz in mäßiger Ausbeute isolieren. Die Umsetzung von Dichlorthioxanthen (62) mit 59 ergibt ebenfalls eine Spiroverbindung 63, die jedoch im Gegensatz zu 61 thermisch instabil ist. So kann 63 nicht analysenrein erhalten werden. Im Massenspektrum von 63 erscheint der Molekülpeak 336 mit geringer Intensität. Auch die übrigen spektralen Daten deuten auf die angegebene Struktur (s.Tabelle 2). 61 und 63 fallen als gelbliche kristalline Verbindungen an.



59 60 61



62 63

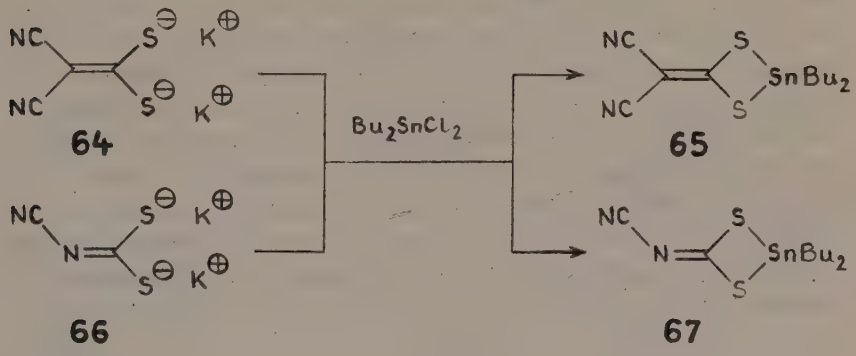
Tabelle 2 Spektrale Daten von 61 und 63

	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max}(nm) lg ε
61	7.27 (s,2H) 7.33-7.66 (m,6H) 7.66-7.94 (m,2H)	2222 1508	253 4.21 300 4.52
63	7.29-7.80 (m,6H) 7.90-8.17 (m,2H)	2220 1515	256 4.43 302 4.27

2.1.2.2. Umsetzung geminaler Dichlorverbindungen mit 2.2-Di-n-butyl-1.3.2-dithiastannetanen

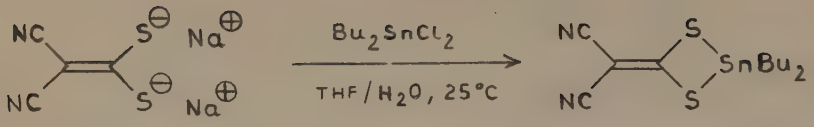
2.1.2.2.1. Allgemeines

Die mäßigen Asubeuten bei den in heterogener Phase mit 59 durchgeführten Reaktionen regten dazu an, einen ebenso einfachen, jedoch ergiebigeren Syntheseweg zu beschreiten. Wie schon seit einiger Zeit bekannt ist[37], lassen sich Dialkyldithiostannane mit Alkylchloriden unter Bildung von Dialkylzinndichlorid spalten. Die Erweiterung dieses Prinzips auf Reaktionen von geminalen Dichlorverbindungen wie z.B. 60 mit geeigneten Zinn-Schwefel-vierringen war schon deshalb attraktiv, weil die letztgenannten leicht zugänglich und gut handhabbar sind. Die Dikaliumsalze 64 und 66 reagieren mit Dibutylzinndichlorid zu den 1.3.2-Dithiastannetanen 65[38] (keine Ausbeuteangabe) und 67[39] (Ausbeute 96%).



2.1.2.2.2. Umsetzungen geminaler Dichlorverbindungen mit dem Zinn-Schwefel-heterocyclus 65

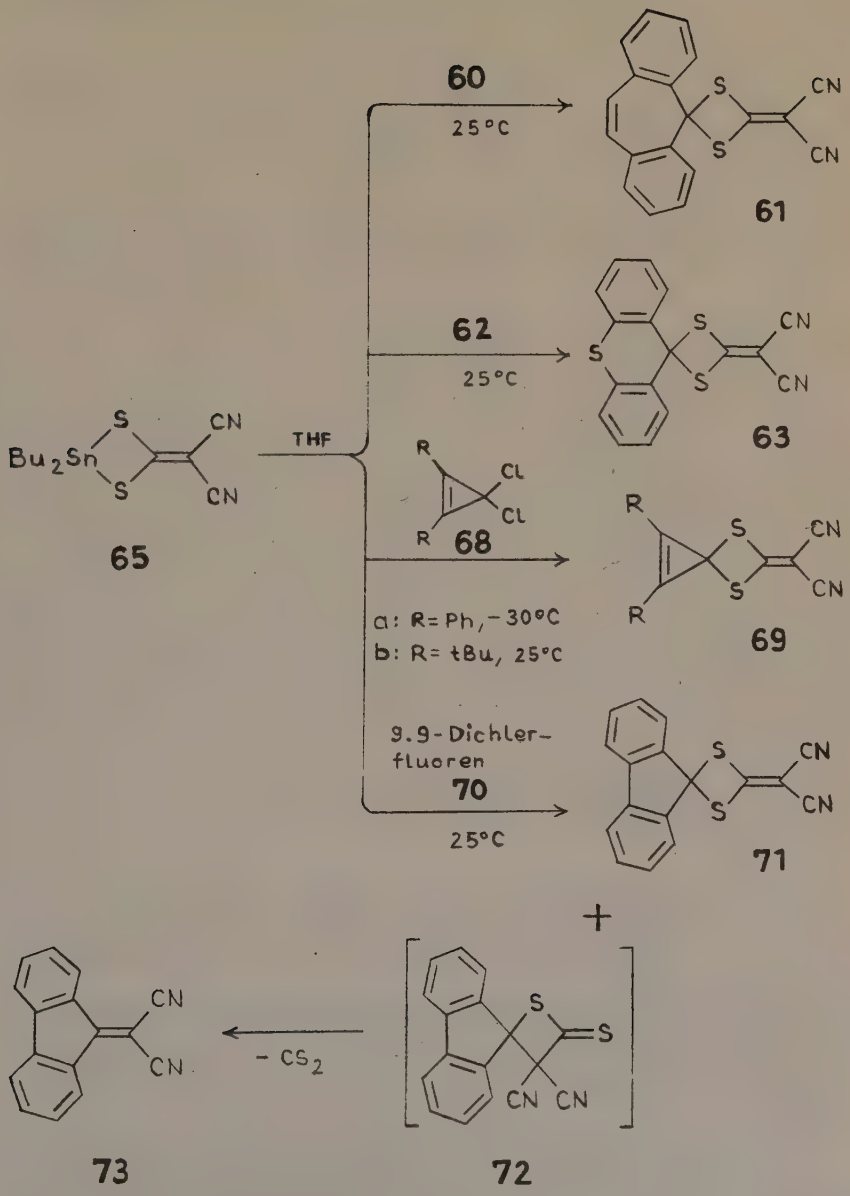
Der Zinn-heterocyclus 65 läßt sich nach der Vorschrift für 67[39] mit dem Dinatriumsalz 59 in 92% Ausbeute herstellen.



59 65

Mit cyclischen geminalen Dichlorverbindungen setzt sich 65 unter Austritt von Dibutylzinndichlorid in guten bis mittleren Ausbeuten zu den gewünschten spirocyclischen 1.3-Dithietanen um. Alle Reaktionen werden bei -30°C bis 25°C in Tetrahydrofuran durchgeführt. Der Einsatz von 65 anstelle von 59 bietet wesentliche Vorteile. Ein Grund für die beträchtlich höheren Ausbeuten dürfte u.a. die homogene Reaktionsmischung sein. Das gebildete Dibutylzinnchlorid läßt sich ohne Schwierigkeit abtrennen.

Nach diesem Verfahren entstehen die beiden bereits erwähnten Spiroverbindungen 61 und 63 in 64% und 49% Ausbeute. Es bot sich an, das Synthesepotential von 65 mit weiteren Dichloriden auszuloten. Die Herstellung der Cyclopropene 69 gelingt analog, wobei 68a bei tiefer Temperatur umgesetzt werden muß. Anders als die bisher beschriebenen Reaktionen verläuft die Reaktion von 65 mit 9.9-Dichlorfluoren (70). Neben dem erwarteten Vierring 71 (8% Ausbeute) entsteht in gleicher Ausbeute eine tieforange Verbindung, bei der es sich um Fluorenylidenmalodinitril (73)[40] handelt. Möglicherweise wird 73 aus dem Thietan-2-thion 72 gebildet, das spontan Schwefelkohlenstoff verliert.


60
25°C
61
62
25°C
63
Bu2Sn
THF
65
68
a: R= Ph, -30°C
b: R= tBu, 25°C
69
9,9-Dichlorfluoren
70
25°C
71
+
72
- CS2
73

Die Verbindungen 69a und b sowie 71 sind leicht gelbliche bis nahezu farblose kristalline Substanzen. Die spektralen Daten sind in Tabelle 3 wiedergegeben.
Die bandenarmen IR-Spektren der Spiro-1.3-dithietane passen zu den Spektren des Dicyanmethylen-1.3-dithietans[24]. Neben der intensiven Bande der Nitril-Gruppen ist die starke, relativ breite Bande der C=C-Bindung bei 1480-1515 cm^{-1} kennzeichnend. Ähnliche Banden werden auch bei anderen push-pull-Ethylenen vom Ketenmercaptal-Typ gefunden, wie z.B. die Untersuchung über das 2-Dicyanmethylen-1.3-dithiolan[41] zeigt.

Tabelle 3 Spektrale Daten von 69a,b und 71

	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max}(nm) lg ε
69a	6.88-7.35 (m,10H)	2225 1848 1502 1450	310 4.68 327(sh) 4.62
69b	1.34 (s,18H)	2220 1830 1483	321 4.28 331(sh) 4.21
71	7.13-7.88 (m,6H) 7.88-8.27 (m,2H)	2215 1508	255 4.55 296 4.46

2.1.2.2.3. Umsetzung von Dichlor-dibenzotropiliden 60 und Dichlorfluoren 70 mit dem Zinn-heterocyclus 67

Läßt man 67 auf Dichlor-dibenzotropiliden (60) einwirken, werden Dibenzothiotropon (75)[42] und polymeres Cyansenföl (76)[43], erhalten. Die Produkte dürften aus dem Zerfall von 74 resultieren.
Die Umsetzung von 67 mit Dichlorfluoren 70 erfordert Erhitzen unter Rückfluß. Offenbar verläuft die Reaktion ähnlich wie mit 65, wobei unter Schwefelkohlenstoff-Abspaltung aus dem Viering 77 das hellorange N-Cyanfluorenonimin (78) in 18%

Ausbeute resultiert.

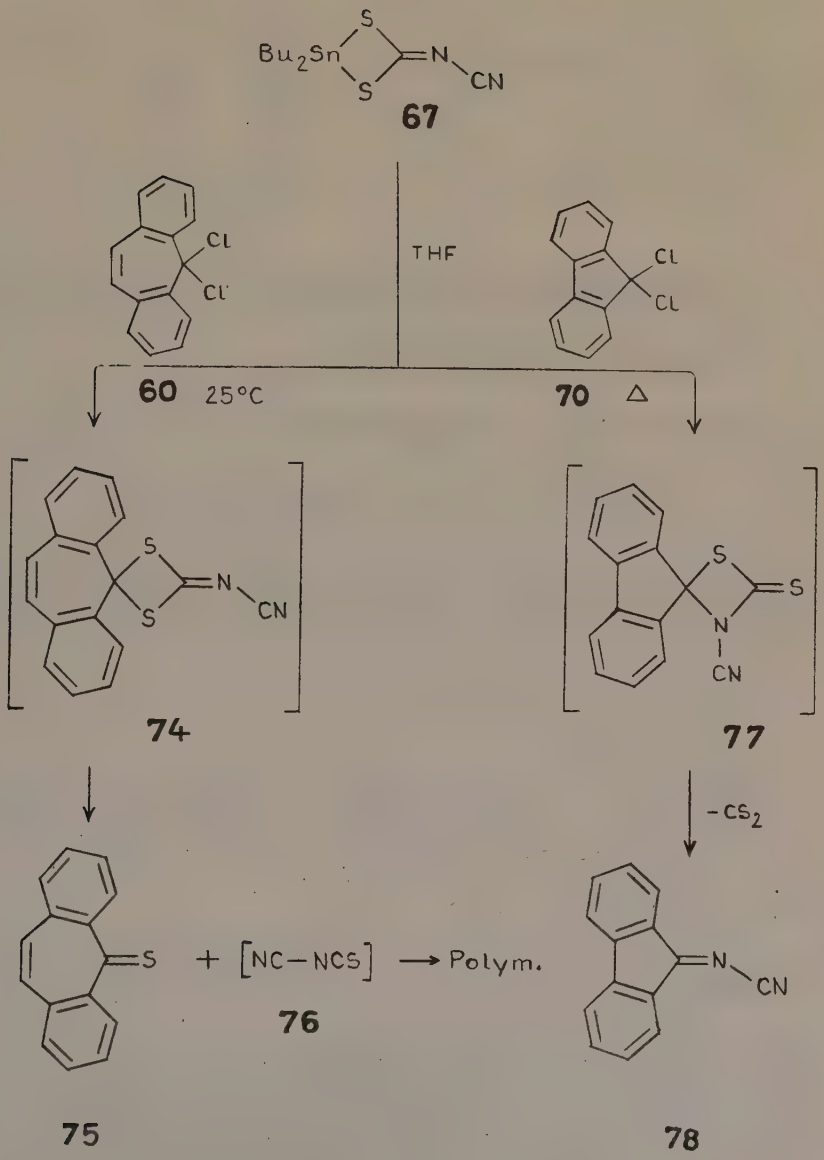


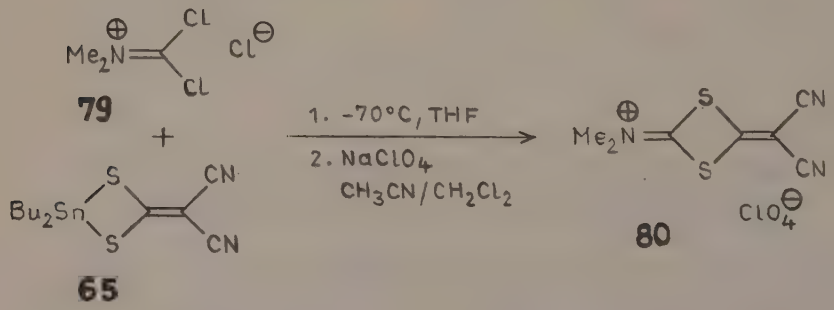
Tabelle 4 Spektrale Daten von 78

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max}(nm) lg ε
7.37-7.88 (m,6H) 8.35-8.64 (m,2H)	2195 2170 2160 1623 1590	257 4.62 265 4.79 282 4.19 323 4.03

2.1.3. Synthesen von Iminiumsalzen mit dem Zinn-heterocyclus 65

2.1.3.1. Synthese des Iminiumsalzes 80

Die bekannte Methode, Dithiocarbaminate mit konzentrierter Schwefelsäure oder Perchlorsäure zu Iminium-1.3-dithietanen zu cyclisieren[36,44] (vgl. 2.1.1.), verhieß angesichts der erwarteten Empfindlichkeit des Produkts 80 wenig Aussicht auf Erfolg. Wird aber eine Suspension von Dichlormethylen-dimethyliminiumchlorid (79) bei -70°C mit 65 behandelt, entsteht nach Anionenaustausch das Iminiumsalz 80 in mäßiger Ausbeute.



Infolge seiner Zersetzlichkeit konnte 80 nicht analysenrein erhalten werden. Beim raschen Aufheizen im Schmelzpunktsröhrchen explodiert es. Diese Beobachtung wurde auch bei entsprechenden 4-arylsubstituierten Perchloraten gemacht[36]. Die Eigenschaften von 80 erinnern an die des verwandten 4-Dicyan-

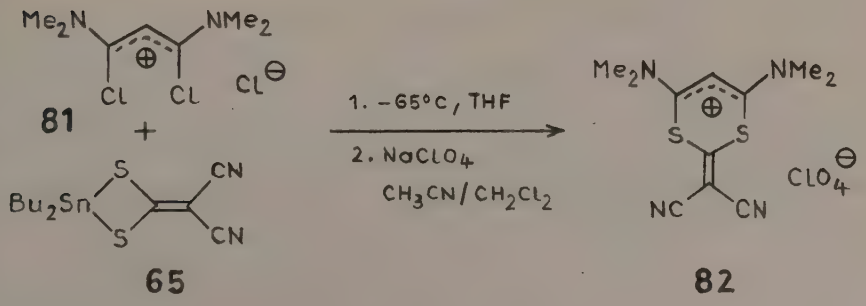
methylen-1.3-dithietan-2-ons[23], das schon bei leichtem Erhitzen zerfällt.

Tabelle 5 Spektrale Daten von 80 und 82

	^{1}H-NMR δ(ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_3CN) λ_{max}(nm) lg ε
80	($CDCl_3$/[D_6]DMSO) 3.92 (s,12H)	2220 1654 1646 1500 1090	—— ——
82	([D_6]DMSO) 3.29 (s,12H) 6.20 (s, 1H)	2235 1555 1090	313 3.73 358 3.69

2.1.3.2. Synthese des Vinamidiniumsalzes 82

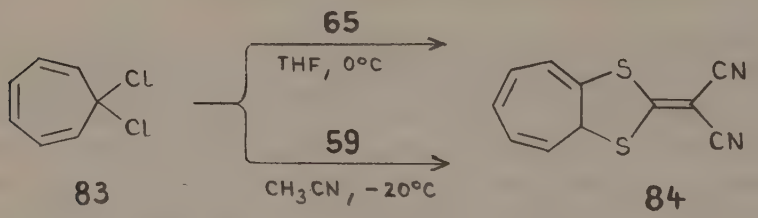
Nach der geglückten Synthese von 80 erschien es aussichtsreich, mit einem Vinylenhomologen von 79 die Herstellung eines analogen Salzes der 1.3-Dithianreihe zu versuchen, das wesentlich stabiler als 80 sein sollte. Die Umsetzung von 65 mit dem Cyaninsalz 81 führt unter den Bedingungen der Herstellung von 80 tatsächlich zum gelben Cyaninsalz 82 (26% Ausbeute). Von 82 konnte keine richtige Elementaranalyse erhalten werden (C-Wert ca. 1% zu niedrig), weil es bei der C,H-Bestimmung explodiert (vgl. dazu die Ausführungen unter 2.1.3.3.).



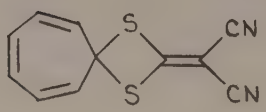
Die spektralen Daten von 82 (s. Tabelle 5) entsprechen weitgehend denjenigen, die von C.S. Schneider bei "offenkettigen" Amino-mercapto-allylkationen gefunden wurden[45a].
Bemerkenswert ist, daß 82 aus 59 und 81 nicht herstellbar ist; es tritt Zersetzung ein. Hier zeigt sich der Vorteil von 65 besonders deutlich.

2.1.4. Synthese eines 2-Dicyanmethylen-1.3-dithiolans

Die Reaktion von 59 mit Dichlortropiliden 83 ergibt kein 1.3-Dithietan, sondern das in 22% Ausbeute anfallende 1.3-Dithiolan-Derivat 84. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da die Reaktionen von 83 über das Chlortropylium-Kation ablaufen[46].
Die Umsetzung von 83 mit 65 in Tetrahydrofuran bei 0°C liefert 84 in nahezu doppelter Ausbeute, nämlich 40%.



83 84

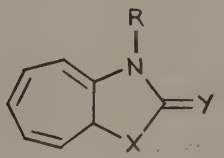


85

Tabelle 6 Spektrale Daten von 84

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max}(nm) lg ε
4.46 (mc,1H) 5.44 (mc,1H) 6.13-6.48 (m,2H) 6.48-6.83 (m,2H)	2210 1485 1474	306 4.21 356 4.08

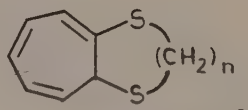
Die Struktur von 84 wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum belegt. Das Signalmuster der fünf vinylständigen Protonen sowie das Signal bei δ = 4.46 ppm für das Wasserstoffatom am sp^3-Zentrum schließen die Struktur 85 aus.
Einige weitere Heteroazulen-Derivate, die dem Typ 84 entsprechen, sind bislang bekannt geworden. Vor kurzem wurden 2-Imino-1-thia-3-aza-Derivate 86a beschrieben[47]. Früher schon erschienen fast gleichzeitig die Arbeiten von R.Gompper et al.[48] sowie L.A.Paquette und N.Horton[49] über die 2-Oxo-1.3-diaza-Derivate 86b.



R = Ar, Me **86**

a: X = S, Y = NPh

b: X = NSO_2Ar, Y = O



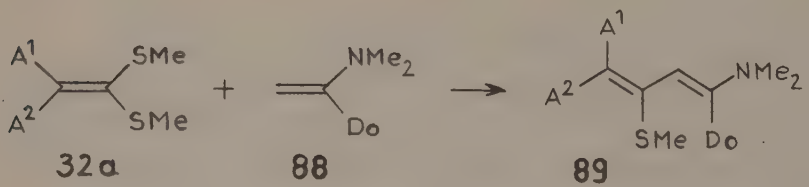
n = 2, 3 **87**

Es sei noch erwähnt, daß auch die unter Standardbedingungen durchgeführte Thioketalisierung von Tropon nicht die Spiroverbindung, sondern das 1.2-anellierte Produkt 87 ergibt[50].

2.2. Reaktionen der 4-Spiro-2-(dicyanmethylen)-1.3-dithietane

2.2.1. Allgemeines

Wie Protonierungsversuche (etherische Lösung von Tetrafluoroborsäure) bzw. Alkylierungsversuche (Triethyloxonium-tetrafluoroborat) zeigten, ist 60 inert gegen Elektrophile.
Wie die Untersuchungen von D.C.Dittmer et al.[24] demonstrierten, greifen Nucleophile wie Pyridin und Triphenylphosphin das Dicyanmethylen-1.3-dithietan unter Ringöffnung und Bildung von Dipolen an. Unter diesem Gesichtspunkt war die Umsetzung der Dithietane mit Phosphinen grundsätzlich von Interesse. Die doppelte Entschwefelung der Methylen-1.3-dithietane sollte zu Allenen führen. Während die Entschwefelung von Thiiranen schon lange bekannt ist[51-53], wurde über diese Reaktion bei 1.3-Dithietanen noch nichts berichtet.
Des weiteren war die Reaktivität der Dithietane in ihrer Eigenschaft als Ketenmercaptale zu untersuchen. Wie R.Gompper und W.Elser[54] sowie U.Wolf[55] zeigen konnten, sind "push-pull"-substituierte Butadiene 89 leicht aus den Ketenthioacetalen 32a und elektronenreichen Ethylenen 88 zugänglich.

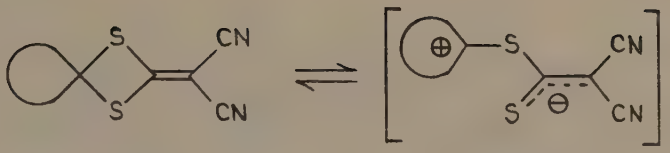


32a 88 89

$A^1, A^2 = CN, CO_2R$ a: Do = SMe

b: = NMe_2

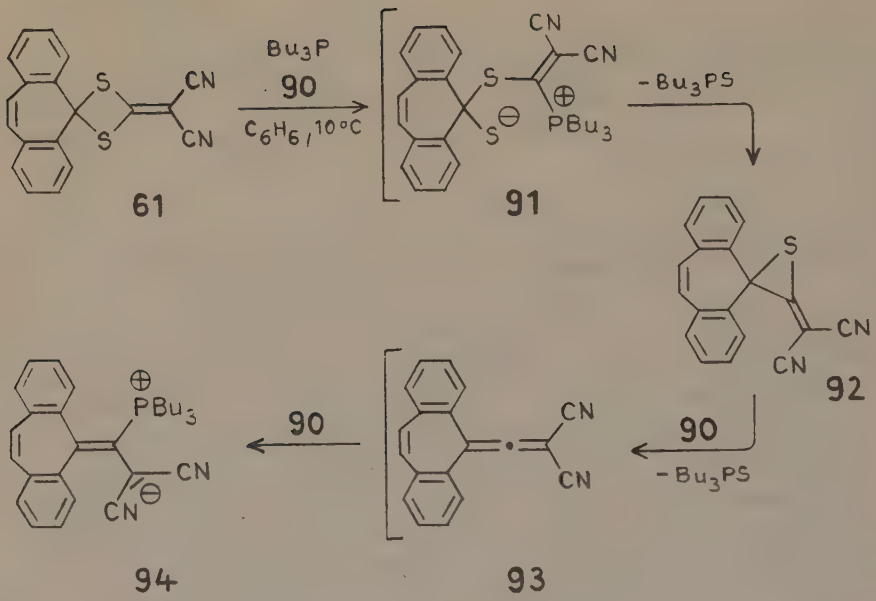
Andererseits war zu prüfen, ob bei den Verbindungen 61 und 69, schematisch dargestellt durch die allgemeine Formel 58, möglicherweise ein Gleichgewicht zwischen 58 und einer dipolaren Struktur 58a vorliegt.



58 58a

2.2.2. Entschwefelung von 61 mit Tributylphosphin (90)

Selbst wenn man 61 mit Triphenylphosphin zusammenschmilzt, bleibt es unverändert. Läßt man jedoch einen Überschuß von Tri-n-butylphosphin in Benzol oder Toluol bei 0-10°C auf 61 einwirken, so wird der Dipol 94 als leuchtend gelbes kristallines Produkt isoliert. Die Struktur ergibt sich aus der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum. Die doppelte, zu niedrigen Wellenzahlen verschobene Nitrilbande bei 2160 und 2115 cm^{-1} spricht für eine Dicyanmethylen-Gruppierung, die eine negative Ladung trägt[56]. Dem ^{1}H-NMR-Spektrum ist zusätzlich zu entnehmen, daß die Signale der Protonen am Tropiliden-Ring keine signifikante Änderung erfahren, die positive Ladung somit am Phosphor lokalisiert ist. Für die Bildung von 94 erscheint folgender Mechanismus plausibel:



Im ersten Schritt greift 90 die polare Doppelbindung von 61 an, wobei der Dipol 91 entsteht. Unter Tributylphosphin-Abspaltung bildet sich das Thiiran 92, das weiter zu dem Allen 93 entschwefelt wird. Der Dipol 94 entspricht jedenfalls formal dem durch 90 abgefangenen Allen 93. Ein Versuch, durch Erhitzen mit Methyliodid unter Abspaltung des Phosphoniumsalzes (vgl. die reversible Addition von 4-Dimethylaminopyridin an Allen-tetracarbonsäureester[55]) das Allen freizusetzen, schlug fehl. Auch beim Erhitzen verändert sich 94 nicht. 94 läßt sich jedoch mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat alkylieren. Ein sofort nach der Isolierung des Produkts aufgenommenes IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 2080 cm^{-1}, die einer Kumulen-Einheit zuzuordnen ist. Bei Handhabung an der Luft geht das Produkt in 96 über.

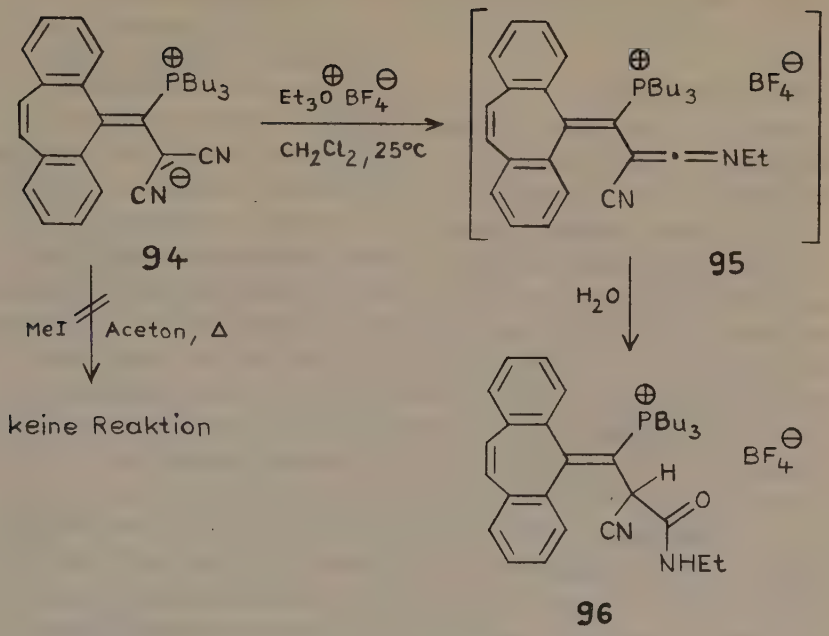


Tabelle 7 Spektrale Daten von 94 und 96

	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm) lg ε
94	0.64-2.20 (m,27H) 7.05 (s,1H) 7.17 (s,1H) 7.23-7.77 (m,8H)	2160 2115	411 3.49
96	0.67-2.56 (m,30H) 3.38 (d,1H) $J_{P,H}$ 5 Hz 3.61 (q,2H) $J_{H,H}$ 7 Hz 7.10 (s,2H) 7.26-7.77 (m,9H)	3390 2180 1695 1085	— —

2.2.3. Umsetzungen von 61 und 69b mit 1-Diethylamino-propin (11)

Dithietane 58 können mit elektronenreichen Mehrfachbindungssystemen wie dem Inamin 11 grundsätzlich auf zwei Weisen reagieren: 1) Der Heterocyclus öffnet formal zum 1.4-Dipol 58a, aus dem nach Addition von 11 ein 1.6-Dipol entsteht, der zum ringerweiterten Produkt cyclisiert. Dieses Reaktionsmuster entspricht den sehr gut untersuchten Umsetzungen von 11 mit cyclischen Acylierungsmitteln[1]. 2) 11 greift unter Verdrängung von Mercaptid die Ketenmercaptal-Gruppierung an, und der hierbei gebildete 1.6-Dipol schließt den Ring unter Ausbildung eines 1.3-Dien-Systems. Der erste Schritt dieser Reaktion entspricht demjenigen bei der Synthese von "push-pull"-Butadienen aus Ketenmercaptalen und elektronenreichen Alkenen[54,55].

Wie die Umsetzungen von 11 mit 61 bzw. 69b zeigen, werden beide Reaktionswege realisiert: Gibt man bei -30° bzw. -65°C zu 61 bzw. 69b ein Äquivalent 11, so werden in guten Ausbeuten 1:1-Addukte isoliert. Die Spektren der Verbindungen 98 und 100 deuten darauf hin, daß die Reaktionen verschieden abgelaufen sind. Offenbar wird im Fall von 61 der oben genannte zweite Reaktionsweg über 97 nach 98 beschritten, während 69b entsprechend dem erstgenannten Weg über 99 das Addukt 100 ergibt.

Das IR-Spektrum von 98 weist eine deutlich aufgespaltene Bande für die Cyangruppen auf, eine Beobachtung, die auch bei anderen "push-pull"-Dienen mit dieser Struktureinheit gemacht wurde[54,57]. Ein weiterer Hinweis ist die Lage des Signals der Protonen der Methylengruppe im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 3.34 ppm, das gegenüber demjenigen von 100 mit 0.5 ppm deutlich tieffeldverschoben ist.

Die Massenspektren von 98 und 100 zeigen vollkommen unterschiedliche Fragmentierungsmuster. Während das Fragment m/e=222 (Dibenzo-thiotropon) bei 98 die größte Intensität besitzt, fehlt das entsprechende Signal (Di-tert-butyl-cyclopropenthion) bei 100. Hier findet sich stattdessen ein intensives Signal für das Bruchstück mit der Massenzahl M^+- 108. M^+- 111 (Inamin 11) wird, anders als bei 98, bei 100 nicht beobachtet.

Wie dem UV-Spektrum von 98 zu entnehmen ist, liegt das längstwellige Absorptionsmaximum bei 453 nm, d.h. im Bereich der Maxima bekannter 1.3-Diene[54,55].

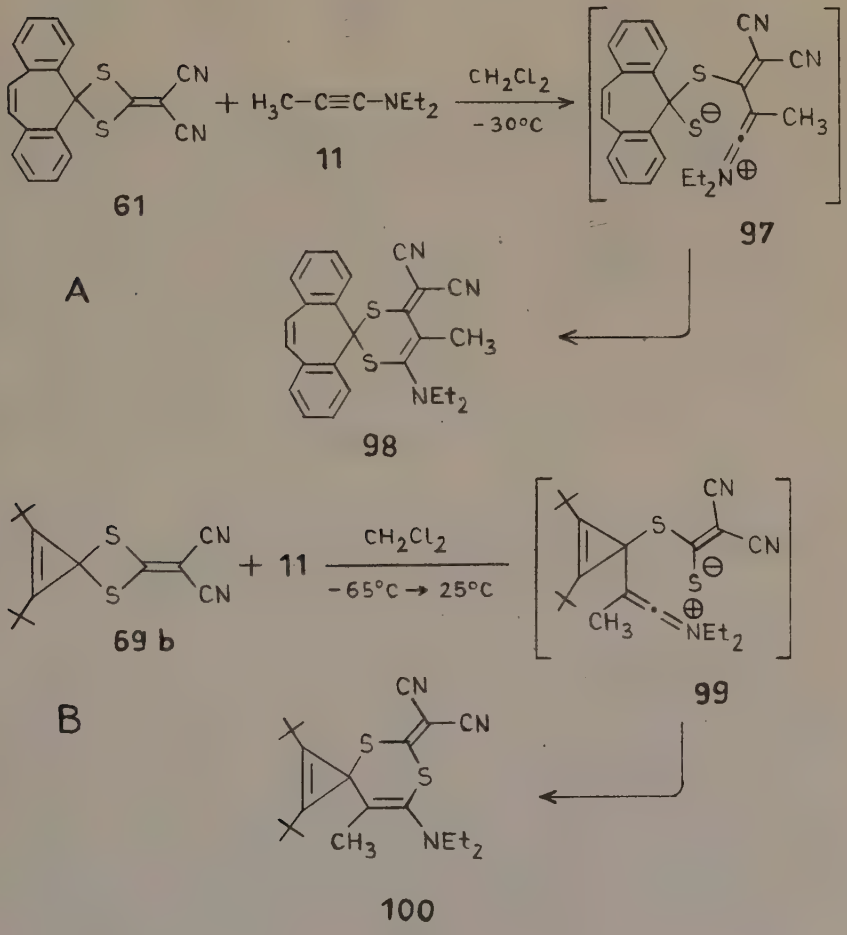


Tabelle 8 Spektrale Daten von 98 und 100

	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) J (Hz)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max}(nm) lg ε
98	1.05 (t,6H) 7 1.76 (s,3H) 3.34 (q,4H) 7 7.24 (s,2H) 7.30-7.70 (m,6H) 7.70-8.02 (m,2H)	2220 2200 1508	297 4.25 453 4.40
100	1.00 (t,6H) 7 1.26 (s,18H) 1.91 (s,3H) 2.83 (q,4H) 7	2215 1825 1627 1435	349 4.19

3. Elektronenreiche 1.3-Butadiene

3.1. Stabile 1.3-Butadiene

3.1.1. Synthese

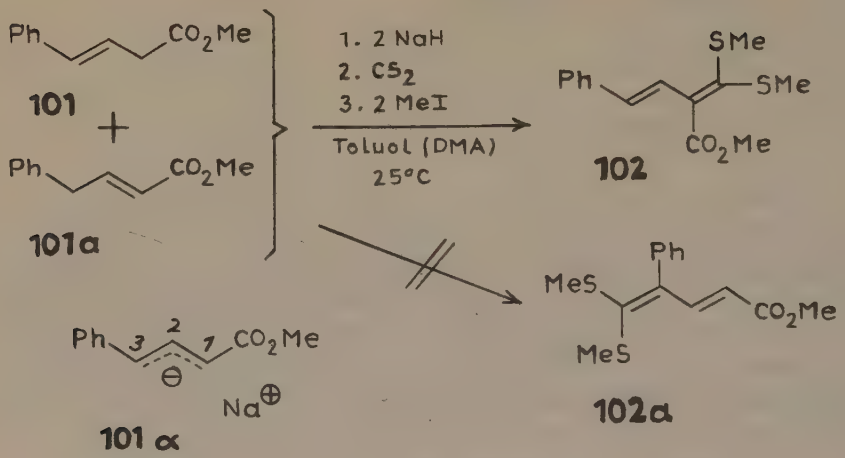
3.1.1.1. Allgemeines

Die Chemie donorsubstituierter 1.3-Butadiene ist, nicht zuletzt wegen ihrer Eignung für Naturstoffsynthesen, in den letzten Jahren besonders intensiv untersucht worden. Eine große Zahl der in jüngster Zeit erschienenen Arbeiten beschäftigt sich vor allem mit silyloxy-alkoxy-[58-66] bzw. bis-silyloxy-substituierten[67-69] Dienen. Als thiosubstituierte Butadiene wurden einerseits S-Phenyl-Derivate[70-73] sowie andererseits Vinylketenmercaptale mit aliphatischer S.S-Verknüpfung[30,74] hergestellt. Des weiteren seien Mono- und Bis-amino-butadiene[75,76] sowie 1-Acylamino-butadiene [77-80] in der Reihe dieser elektronenreichen Diene angeführt.

3.1.1.2. Umsetzung der Ester 101/101a mit Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid

Als geeignetes System für die Synthese konjugierter Ketenmercaptale und somit thiosubstituierter Butadiene erweist sich das Gemisch der Olefine 101 und 101a (Verhältnis ca. 7:1), so wie es bei der Herstellung[81] anfällt. Läßt man auf dieses Gemisch bei Raumtemperatur in Toluol unter Zugabe einer kleinen Menge Dimethylacetamid[82] nacheinander Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid einwirken, so erhält man in guter Ausbeute als einheitliches Produkt das Butadien 102. Es stellt ein im Hochvakuum destillierbares orangefarbenes Öl dar, das beim Stehenlassen langsam durchkristallisiert.
Geht man davon aus, daß die Reaktion unter kinetischer Kontrolle abläuft, dann ist der Angriff des Elektrophils am C-1 des Allylanions 101α zu erwarten, und dies steht im Einklang mit Struktur 102. Natürlich ist die kinetische Kontrolle

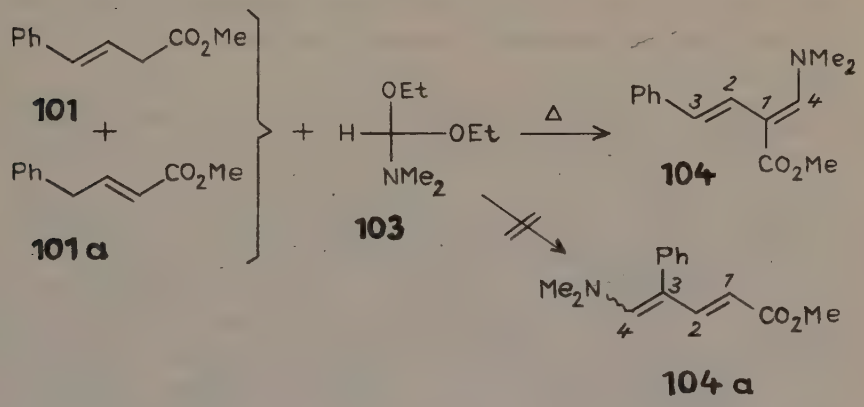
bei dieser Umsetzung nicht sichergestellt. Ein thermodynamisch kontrollierter Ablauf ist ebensogut möglich.



Die Struktur von 102 ist dem UV-Spektrum zu entnehmen (spektrale Daten s. Tabelle 9). Das kurzwellige Absorptionsmaximum spricht gegen die "push-pull"-Dien-Struktur 102a, für die λ_{max}-Werte von mindestens 390 nm erwartet werden[83,57,55]. Die Struktur 102 wird im weiteren durch das Massenspektrum gestützt. Wie Untersuchungen an o-Methylthiobenzoesäuremethylester[84] beispielsweise ergaben, ist die Abspaltung des Methylradikals durch die in Nachbarschaft stehende Estergruppe begünstigt. Bei 102 tritt das Bruchstück M^+-15 mit nahezu derselben Intensität auf wie der Basispeak (= Molekülpeak). Dies deutet darauf hin, daß die Estergruppe und eine Methylthiogruppe benachbart angeordnet sind.
Wie dem ^{1}H-NMR-Spektrum zu entnehmen ist, beträgt die Kopplungskonstante für die vinylständigen Protonen 17 Hz; d.h. sie sind wie in der Ausgangsverbindung transständig.

3.1.1.3. Umsetzung der Ester 101/101a mit Dimethylformamiddiethylacetal (103)

Die Kondensation von CH-aciden Verbindungen mit Amidacetalen zur Einführung der Dialkylaminomethylen-Gruppierung ist eine häufig angewandte Methode. Es sei an dieser Stelle auf eine jüngst erschienene Übersicht[85] hingewiesen. Zur Einführung einer Aminogruppe als Donor in 1-Position bot sich diese Methode auch hier an.
Erhitzt man das Gemisch von 101 und 101a im Verhältnis 1:1 mit Dimethylformamiddiethylacetal (103) mehrere Stunden unter Rückfluß zum Sieden, läßt sich 104 als hochviskoses gelbes Öl in guter Ausbeute isolieren.
Die Umsetzung läßt sich analog formulieren wie die von 101/101a mit Schwefelkohlenstoff, d.h. man darf annehmen, daß intermediär 101α entsteht.



Die Struktur von 104 (spektrale Daten s. Tabelle 9) ergibt sich vor allem aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum. Die chemische Verschiebung von H-4 im Bereich der Aromatenprotonen spricht für die Nachbarschaft der Estergruppe an C-1. Die Struktur 104a würde erwarten lassen, daß die Signale für H-4 sowie die Dimethylaminogruppe hochfeldverschoben sein sollten, wie ein Vergleich mit dem 4-Dimethylamino-2.3-diphenyl-1.3-butadien-1.1-dicarbonitril[57] zeigt, das δ-Werte von 6.87 und 2.78 ppm für die genannten Protonen ausweist. Die Kopplungskonstante der olefini-

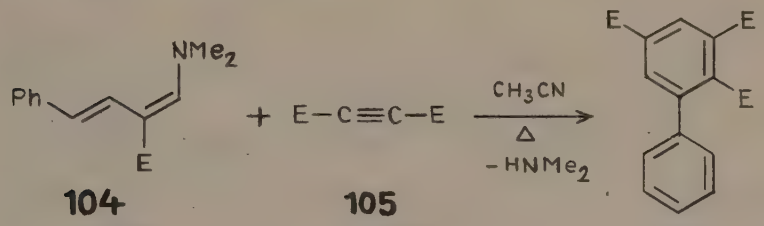
schen Protonen von 104 beträgt 15 Hz, d.h. sie sind transständig angeordnet.
Wie Untersuchungen über die Konfiguration der Addukte sekundärer Amine an Carbonester der Acetylenreihe gezeigt haben, ist die trans-Anordnung von Ester- und Aminogruppe thermodynamisch günstiger als die cis-Anordnung[86,87]. Geht man davon aus, daß sich 104 thermodynamisch kontrolliert bildet bzw. stellt man in Rechnung, daß das Produkt bei 250°C destilliert wird, ist die trans-Konfiguration zumindest als wahrscheinlich anzusehen. Bei ß-Aminoacrylsäureestern unterliegt das ß-Proton in den ^{1}H-NMR-Spektren einem Solvensshift bei Spektrenaufnahme in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel[88]. Hierbei wird $\Delta\delta = \delta(\text{Benzol}) - \delta(\text{Tetrachlorkohlenstoff}) > 0$ für den Fall gefunden, daß das ß-H in cis-Stellung, somit die Aminogruppe in trans-Stellung zum Ester angeordnet ist. Bei 104 kann dieser Effekt nicht eindeutig nachgewiesen werden, da das Signal für das 4-Proton, wie bereits erwähnt, im Bereich der Aromatenprotonen liegt. Es sei an dieser Stelle lediglich vermerkt, daß entsprechende Messungen an 2-Aza-Analoga von 104 nicht gegen die trans-Anordnung sprechen.

Tabelle 9 Spektrale Daten von 102 und 104

	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	J (Hz)	IR ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm)	lg ε
102	2.36 (s,3H) 2.40 (s,3H) 3.92 (s,3H) 6.50 (d,1H) 7.13-7.73 (m,6H)	17	1730 (KBr)	269 339 352 (sh)	3.97 4.45 4.39
104	3.03 (s,6H) 3.72 (s,3H) 6.70 (d,1H) 7.07-7.51 (m,7H)	15	1685 1590 (Film)	245 299 (sh) 341	4.10 4.03 4.23

3.1.2. Reaktion des Butadiens 104 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (105)

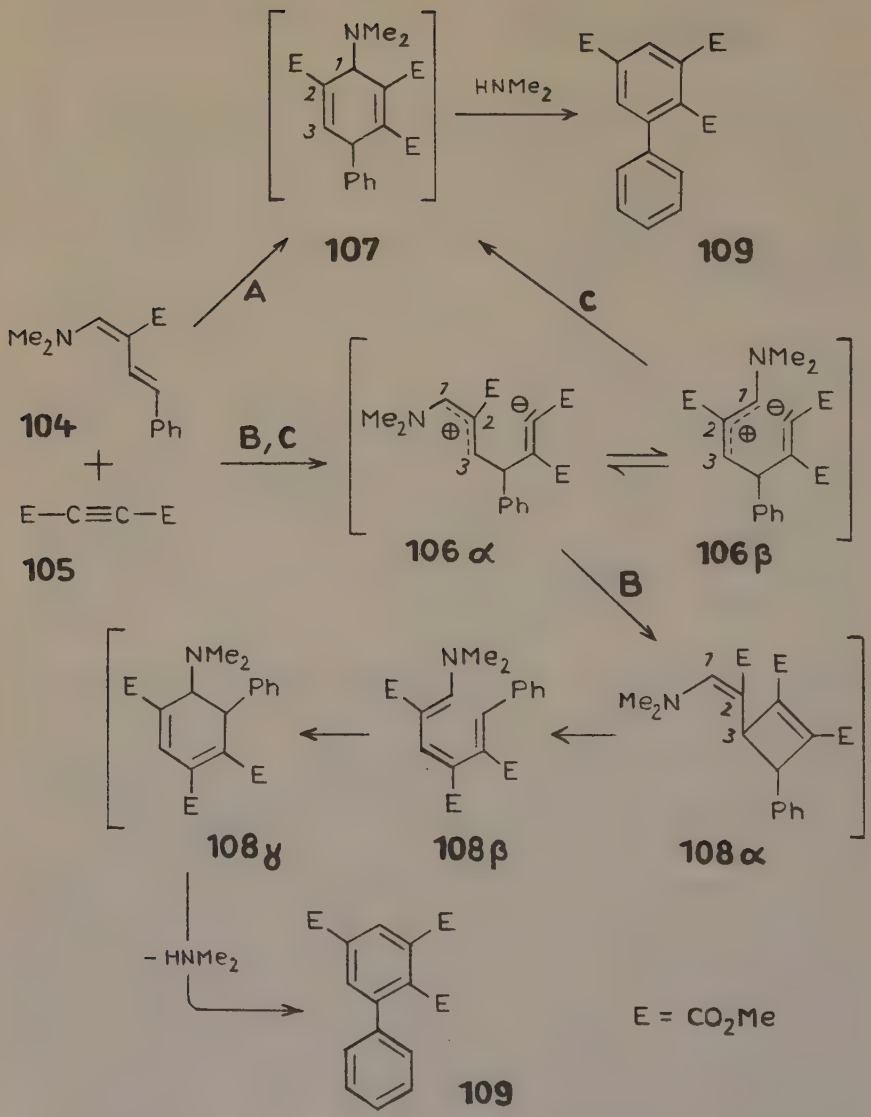
Das polare Dien 104 erweist sich als geeignet für die Diels-Alder-Synthese. Wird 104 mehrere Stunden mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (105) in Acetonitril erhitzt, so entsteht das kristalline Diphenylderivat 109. 105 wird zweckmäßig im Überschuß eingesetzt, weil sich das gebildete Dimethylamin daran addiert.



104 105 109

E = CO_2Me

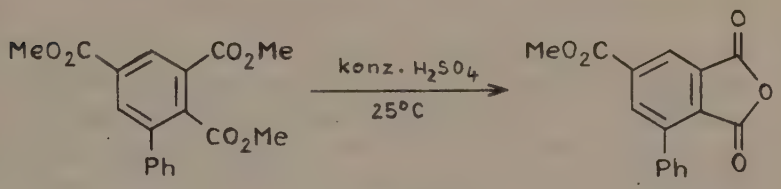
Kennzeichnend für 109 ist im ^{1}H-NMR-Spektrum die Kopplungskonstante von 1 Hz für die m-ständigen Protonen an C-4 und C-6 (spektrale Daten von 109 s. Tabelle 10).
Die Bildung von 109 könnte folgendermaßen gedeutet werden: Aus 104 und 105 entsteht direkt das Cyclohexadien 107 und daraus 109 (A). Ein primär aus 105 und dem polaren 1.3-Dien 104 gebildeter Dipol, falls die Reaktion zweistufig verläuft, sollte die Struktur 106α haben und daher spontan in das Cyclobuten 108α übergehen (B). Die Ringöffnung von 108α ergibt das Hexatrien 108ß, das nach dem Prinzip der 6-Elektronen-Cyclisierung[89,90] über 108γ den Aromaten ausbildet. Der Dipol 106α kann durch Rotation in den Dipol 106ß übergehen, bei dem sich der Ringschluß zu 107 anbietet (C), das dann, wie bei A, spontan Dimethylamin zu 109 abspaltet. Wendet man das Allopolarisierungsprinzip auf 106 an, wobei von sterischen Gesichtspunkten abgesehen werden soll, so sollte man den Angriff des Vinylanionen-Teils an C-3 des Allylkations erwarten, was B zur Folge hätte. Zwischen A bzw. C und B kann hier nicht unterschieden werden, da beide zum gleichen Produkt führen.



Die prinzipiell mögliche [2+2]-Addition[91,92] von 105 an den "Enaminteil" von 104 kann ausgeschlossen werden, da hierbei - analog B - der Diphenyl-3.4.5-tricarbonsäureester[93] entstünde.

3.1.3. Reaktion des Tricarbonsäureesters 109 mit konzentrierter Schwefelsäure

Läßt man den Triester 109 in konzentrierter Schwefelsäure bei Rauntemperatur stehen, so wird er nahzu quantitativ in das Anhydrid 110 übergeführt. Die Estergruppe in 5-Position bleibt dabei erhalten. Der Versuch, 110 durch Cycloaddition von 104 mit Maleinsäureanhydrid und anschließende Dehydrierung herzustellen, blieb ohne Erfolg.



109 **110**

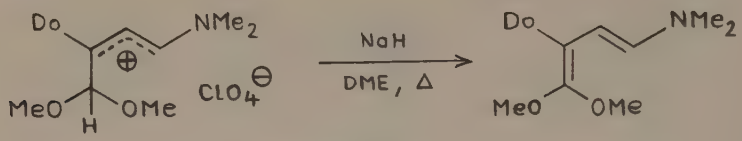
Tabelle 10 Spektrale Daten von 109 und 110

	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	J (Hz)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
109	3.71 (s,3H) 3.98 (s,6H) 7.42 (s,5H) 8.24 (d,1H) 8.70 (d,1H)	 1 1	1728
110	4.07 (s,3H) 7.61 (s,5H) 8.56 (d,1H) 8.66 (d,1H)	 1 1	1846 1779 1733

3.2. Instabile 1.3-Butadiene

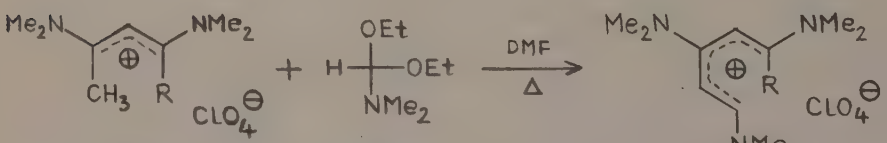
3.2.1. Allgemeines

Die verhältnismäßig geringe Reaktivität von 104 gegenüber 105 ließ es wünschenswert erscheinen, elektronenreichere Butadiene, d.h. solche mit weiteren Aminogruppen zu synthetisieren. R.Sobotta konnte vor kurzem zeigen, daß die Deprotonierung der Cyaninsalze 43 zu elektronenreichen Butadienen 44 führt, die mit elektronenarmen Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid oder N-Phenylmaleinimid leicht Cycloadditionen eingehen[32].



43 Do = NMe_2, OEt 44

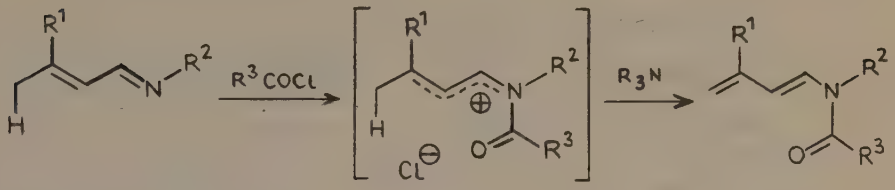
Andererseits ist schon seit längerem aus Untersuchungen von Z.Arnold und A.Holý bekannt[94], daß 1-ständige Methylgruppen in Vinamidiniumsalzen als potentielle Carbanionen anzusehen sind. Die Autoren beschrieben die Kondensation der Salze 111 mit 103 zu den Pentamethiniumsalzen.



111 103

Weitere Versuche, die CH-Acidität in Vinamidiniumsalzen wie 111 auszunutzen, wurden anscheinend nicht unternommen. Gerade erschienen ist eine Arbeit von W.Oppolzer et al.[80], die die Reaktion von konjugierten Iminen mit Säurechloriden in Gegenwart von tertiären Aminen in einem inerten Lösungsmittel beschrieben. Der Ablauf wird so formuliert, daß das Imin zu-

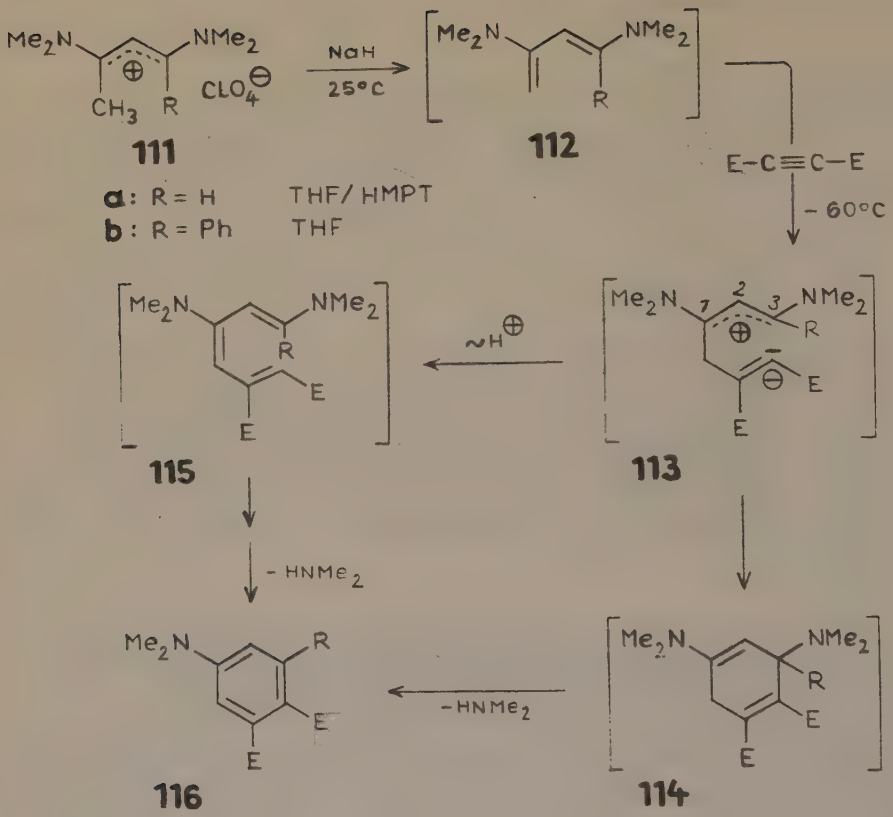
nächst acyliert wird und das intermediär gebildete Acylamino-allylkation durch das Amin deprotoniert wird.



Vinamidiniumsalze vom Typ 111 wurden von C.Jutz et al. (R=H)[95] sowie von Z.Arnold und A.Holý (R=Ph,Me)[94] hergestellt. Sie sollten im Prinzip geeignet sein, nach Deprotonierung elektronenreiche Butadiene zu liefern. Diese lassen sich, wie nachstehend beschrieben, tatsächlich auch freisetzen, können aber nicht isoliert werden und werden deshalb "in situ" weiter umgesetzt.

3.2.2. Deprotonierung der Salze 111a,b und Umsetzung der Butadiene 112 mit Acetylendicarbonester 105

Bei der Behandlung von 111 mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur wird Wasserstoff entwickelt. Im Fall von 111a ist wegen der Schwerlöslichkeit Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid erforderlich. Gibt man nach Beendigung der Gasentwicklung und Abkühlung auf -60°C 105 zu, so erhält man nach Aufarbeitung die Diester 116.



Der 4-Dimethylamino-phthalsäureester 116a[96] läßt sich anhand seines ^{1}H-NMR-Spektrums charakterisieren (s.Tabelle 11). Nimmt man an, daß das Butadien 112 mit 105 den Dipol 113 bildet, so kann dieser den Ring über das C-Atom 3 im "Kationenteil" zu 114 schließen. Ringschluß über C-1 ergäbe (R=H) den 3-Dimethylamino-phthalsäureester (vgl. B bei der Umsetzung von 104 mit 105). Denkbar wäre auch, daß 113 eine Prototropie erleidet (bzw. Protonierung-Deprotonierung) und so in 115 übergeht. Daraus könnte ebenso wie oben ausgeführt 116 hervorgehen.

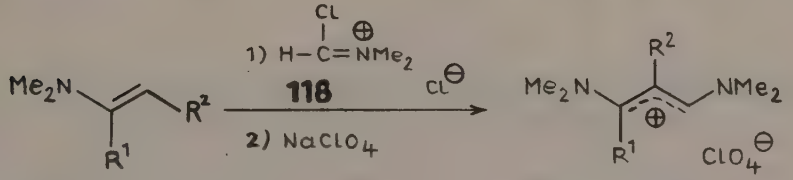
Tabelle 11 Spektrale Daten von 116a und b

116	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) J (Hz)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
a	3.00 (s,6H) 3.82 (s,2H) 3.91 (s,3H) 6.50-(m,2H) 6.76 7.79 (d,1H) 8	1742 1713
b	3.00 (s,6H) 3.57 (s,3H) 3.87 (s,3H) 6.70 (d,1H) 1 7.17 (d,1H) 1 7.33 (s,5H)	1724

3.2.3. Synthese von 2-akzeptor-substituierten Cyaninsalzen als Vorstufen für "polare" Butadiene

3.2.3.1. Allgemeines

Angesichts der vorstehend beschriebenen Resultate und der bislang nur in beschränktem Maße zur Verfügung stehenden 1-Methyl-vinamidiniumsalze wurde es notwendig, weitere Salze dieser Art zu synthetisieren. Die Acylierung von Enaminen des Typs 117, wobei R^2 sowohl Akzeptor[97] als auch Donor[98] sein kann, mit Dimethylformamidchlorid (118) ergibt die Salze 119.

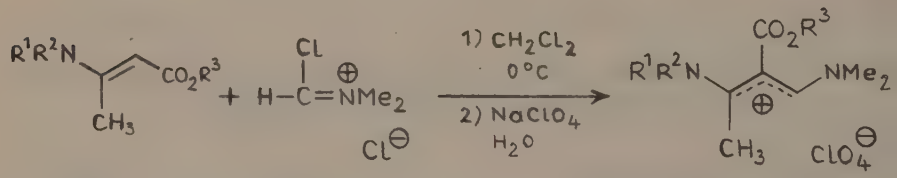


117 R^1 = H, Aryl; R^2 = CN, NO_2, NR_2, OR **119**

Diese Methode erschien deshalb als geeignet, um zu den gewünschten 1-Methyl-cyaninsalzen zu gelangen.

3.2.3.2. Umsetzung der Enamine 120a,b,c,d, mit Chlormethylendimethyliminiumchlorid (118)

Tropft man die leicht zugänglichen Enamine 120 bei 0°C zu einer Suspension von 118 in Methylenchlorid, erhält man nach kurzer Zeit klare Lösungen, aus denen nach wäßriger Aufarbeitung mit Natriumperchlorat die Salze 121 in guten Ausbeuten isoliert werden können (spektrale Daten s. Tabelle 12).



120 118 121

	R^1	R^2	R^3
a	Me	Me	Et
b	Me	Me	Me
c	$-(CH_2)_5-$		Et
d	$-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$		Et

Tabelle 12 Spektrale Daten von 121a,b,c,d

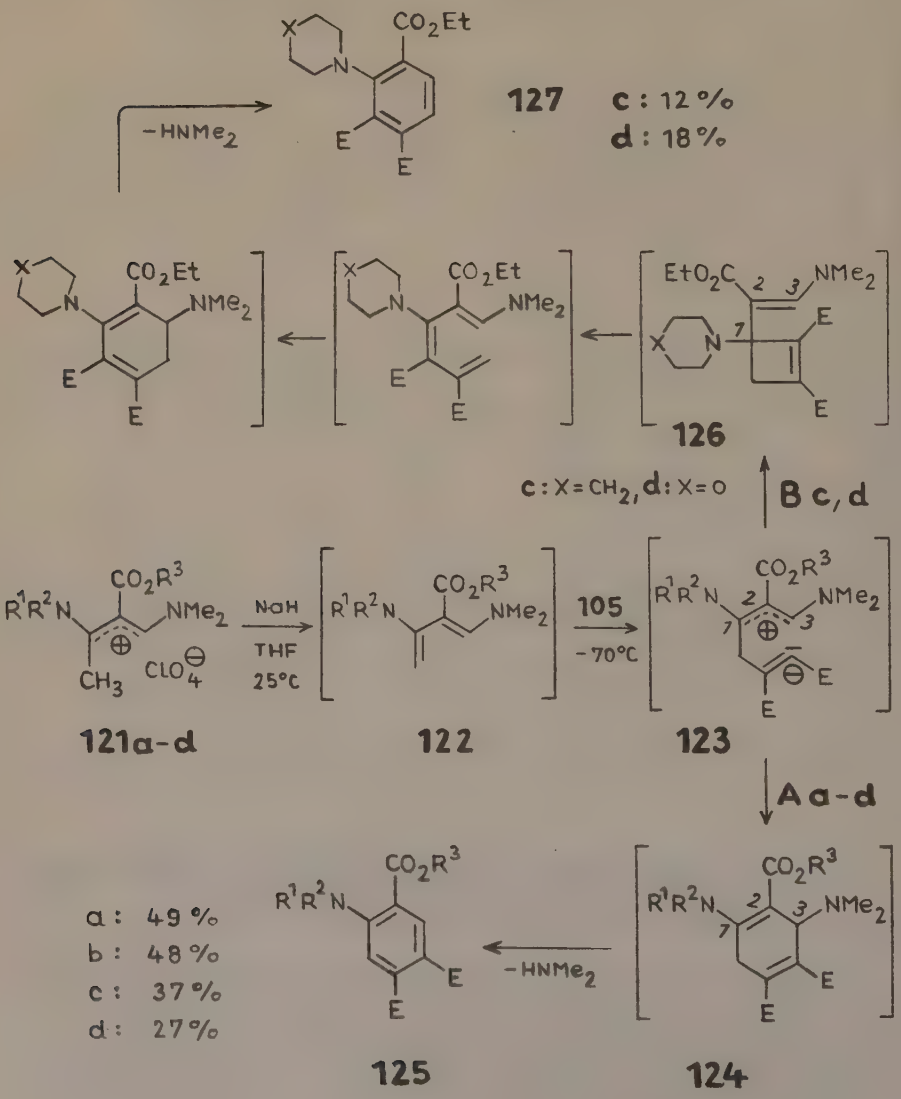
121	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) J (Hz)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm) lg ε
a	1.27 (t,3H) 7 2.52 (s,3H) 2.76-3.63 (m,6H) 3.43-3.64 (2s,6H) 4.17 (q,2H) 7 7.93 (s,1H)	1675 1610 1100	264 4.22 348 4.05
b	2.52 (s,3H) 2.82-3.53 (m,6H) 3.45-3.64 (2s,6H) 3.72 (s,3H) 7.92 (s,1H)	1685 1610 1090	263 4.21 347 4.05
c	1.30 (t,3H) 7 1.59-2.30 (m,6H) 2.62 (s,3H) 3.19 (s,6H) 3.69-4.43 (m,4H) 4.20 (q,2H) 7 7.89 (s,1H)	1684 1615 1093	268 4.24 354 3.99
d	1.33 (t,3H) 7 2.60 (s,3H) 3.06-3.38 (m,6H) 4.05 (s,8H) 4.26 (q,2H) 7 8.03 (s,1H)	1679 1614 1091	265 4.22 357 4.08

3.2.4. Deprotonierung der Cyaninsalze 121 und Umsetzung der Butadiene mit Acetylendicarbonester 105

Die Salze 121 lassen sich wie erwartet mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran deprotonieren. Als Abfangreagens für die freigesetzten Butadiene wurde zunächst Acetylendicarbonester 105 verwendet. Es zeigte sich, daß die Reaktionen je nach der Menge von 105 (1 oder 2 Äquivalente) unterschiedlich ablaufen.

3.2.4.1. Umsetzung der Butadiene 122 mit 1 Äquivalent 105

Versetzt man die Lösung, die das Butadien 122 enthält, bei -70°C mit einem Äquivalent 105, so erhält man die Benzol-



tricarbonester 125 (A), im Fall von 121c,d im Gemisch mit kleineren Anteilen an 127 (B). Ferner wird bei allen Reaktionen auch Dimethylaminomaleinester (aus abgespaltenem Dimethylamin und 105) isoliert.

125a, 125d, 127c und 127d sind leicht gelbliche kristalline Substanzen, während 125c als gelbliches im Hochvakuum destillierbares Öl anfällt. 125b ist schon auf anderem Weg hergestellt worden[96].

Die Strukturzuordnung für 125 und 127 stützt sich auf die ^{1}H-NMR-Spektren, wobei für die p-ständigen Protonen (125) Singuletts, für die o-ständigen (127c,d) Dubletts mit der Kopplungskonstante 8 Hz gefunden werden (s. Tabelle 14).

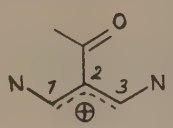
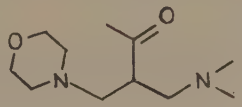
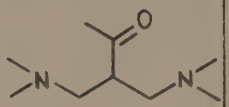
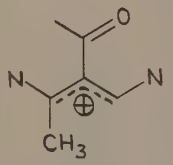
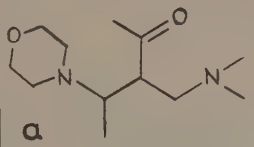
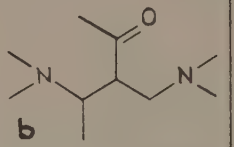
Nimmt man an, daß aus 122 und 105 der Dipol 123 entsteht, dann wird deutlich, daß die Aminogruppe am C-1 des Dipols 123 den weiteren Reaktionsablauf steuert. Bei Voraussetzung von kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen bietet das Allopolarisierungsprinzip, angewandt auf das "Allylkation" in 123, eine Erklärung für die Produktbildung. Als Modellfall für 123 (Alkylgruppe an C-1) können die methylsubstituierten Kationen 121 dienen, deren HMO-Daten in Tabelle 13 angegeben sind*.

Bei den 2-akzeptor-substituierten Allylkationen des Typs Ia ist die positive Ladungsdichte an C-1, das den schwächeren Donor trägt, etwas größer als an C-3. Durch die Methylgruppe in 1-Position wird in IIb die positive Ladungsdichte an C-1 größer als an C-3. In IIa tritt der schon in Ia beobachtete Effekt nun verstärkt auf, wobei die "Polarität" von IIa größer als die von IIb ist.

---

* Herrn Dr. H.-U.Wagner danke ich für die Durchführung dieser Rechnungen

Tabelle 13 HMO-Daten zu 123

 I	 +.388 +.371 a	 +.365 +.365 b
l_1 / l_3	1.046	1.000
 II	 a +.421 +.378	 b +.398 +.362
l_1/l_3	1.114	1.099

Verwendete Heteroparameter:

$\alpha_x = \alpha_o + h_{x\beta o}$, $\beta_{cx} = k_{cx\beta o}$

$h_{\dot{O}} = 1.0$, $h_{\ddot{N}_{Mo}} = 1.5$, $h_{\ddot{N}_{DM}} = 1.3$, $h_{C(CH_3)} = -0.1$

$k_{C\dot{O}} = 1.0$, $k_{C\ddot{N}} = 0.8$

Mo = Morpholino
DM = Dimethylamino

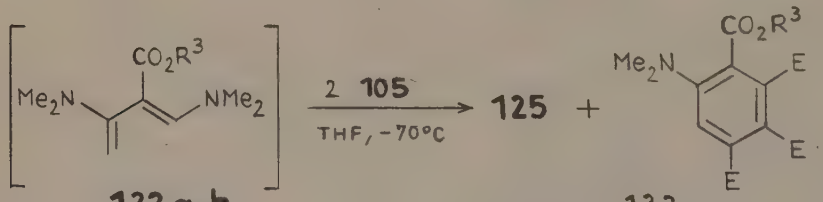
IIb ist das Modell für die (angenommenen) Dipole 123a,b, während IIa für 123c,d steht (die Piperidinogruppe ist in ihrem Donorverhalten der Morpholinogruppe recht ähnlich[99,100] und soll hier mit letzterer gleichbehandelt werden). Der Unterschied in den Polaritäten von IIb und IIa, mithin auch der von 123a,b und 123c,d, könnte der Grund dafür sein, daß im Fall von 123c,d neben dem Ringschluß über C-3 (A) auch Ringschluß über C-1 (B) erfolgt. Inwieweit auch sterische Einflusse den Reaktionsablauf beeinflussen, ist schwer abzuschätzen (vgl. auch die Ausführungen unter 3.1.2.).

Tabelle 14 Spektrale Daten von 125a,c,d und 127c,d

	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) J (Hz)	IR ν (cm^{-1})
125a	1.41 (t,3H) 7 2.97 (s,6H) 3.87 (s,3H) 3.96 (s,3H) 4.10 (q,2H) 7 6.97 (s,1H) 8.28 (s,1H)	1743 1708 (KBr)
c	1.43 (t,3H) 7 1.47-1.90 (m,6H) 2.97-3.33 (m,4H) 3.90 (s,3H) 3.93 (s,3H) 4.42 (q,2H) 7 7.10 (s,1H) 8.29 (s,1H)	1736 1725 (Film)
d	1.40 (t,3H) 7 3.04-3.33 (m,4H) 3.63-4.02 (m,4H) 3.88 (s,3H) 3.93 (s,3H) 4.41 (q,2H) 7 7.13 (s,1H) 8.13 (s,1H)	1743 1714 (KBr)
127c	1.44 (t,3H) 7 1.23-1.86 (m,6H) 2.82-3.28 (m,4H) 3.90 (s,3H) 3.99 (s,3H) 4.43 (q,2H) 7 7.61 (d,2H) 8 7.85 (d,2H) 8	1731 (KBr)
d	1.44 (t,3H) 7 2.97-3.30 (m,4H) 3.56-3.84 (m,4H) 3.90 (s,3H) 3.97 (s,3H) 4.44 (q,2H) 7 7.60 (d,2H) 8 7.87 (d,2H) 8	1729 (KBr)

3.2.4.2. Umsetzung der Butadiene 122 mit zwei Äquivalenten Acetylendicarbonsäureester 105

Behandelt man die Lösung der Butadiene 122 bei -70°C mit zwei Äquivalenten 105, wobei der Überschuß, wie erwähnt, zum Abfangen des Dimethylamins dient, erhöht sich die Ausbeute an Aromaten nicht. Es ergibt sich dagegen ein anderes Bild in der Produktverteilung. Im Falle von 122a,b und c wird außer den unter 3.2.4.1. beschriebenen Produkten noch jeweils ein weiteres gefunden, das eine zusätzliche Methoxycarbonyl-Gruppe enthält. Während 125a und 132a bzw. 125b und 132b in etwa gleicher Menge entstehen, wird 132c neben 125c und 127c nur in geringer Menge gebildet und 132d wird überhaupt nicht gefunden. 132a,b,c fallen als farblose bis leicht gelbliche kristalline Substanzen an.



122 a,b

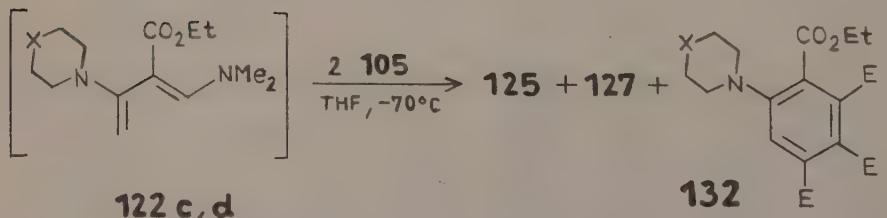
132

a: 23 %

b: 24 %

a: 23 %

b: 18 %



122 c,d

132

c: 28 % 19 % 6 %

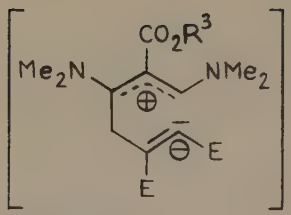
d: 29 % 22 % 0 %

E = CO_2Me

Der Tetraester 132b ist schon auf anderem Weg hergestellt worden[96]. Somit ist die Struktur von 132 gesichert.
Die Bildung von 132 (neben 125 und 127) läßt sich folgendermaßen verstehen: Zunächst entsteht aus 122 und 105 der Dipol 123 (vgl. 3.2.4.1.), der, wie bereits beschrieben, die Produkte 125 liefert. Andererseits addiert der Dipol 123 bei einem "Überangebot" an 105 ein weiteres Molekül 105 zum Dipol 128, der über C-3 den Ring zu 129 schließt. Der Ringschluß wird offenbar in dieser Weise vollzogen, da in 132 die CO_2R^3-Gruppe enthalten ist. 129 ergibt nach Aminabspaltung 130, das im Gleichgewicht mit dem Valenzisomeren 131 steht, welches dann unter Propiolester-Verlust in den Aromaten 132 übergeht. Mit der Reaktionsfolge 130→132 vergleichbar ist die Thermolyse des Cyclooctatetren-1.2.4.6-tetracarbonesters bei 340°C, die neben Propiolester 1.2.4-Trimellitsäureester liefert[101]. Die Einführung weiterer polarer Substituenten in den Achtring, wie es bei 130 der Fall ist, scheint eine merkliche Senkung der Reaktionstemperatur zu bewirken. Möglich ist auch, daß 132 als Endprodukt erst bei der Aufarbeitung (Ausschütteln Wasser/Toluol, Säulenchromatographie über Kieselgel) entsteht.

Tabelle 15 Spektrale Daten von 132a,b,c

132	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) J (Hz)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
a	1.34 (t,3H) 7 2.91 (s,6H) 3.84 (s,3H) 3.89 (s,2x3H) 4.32 (q,2H) 7 7.26 (s,1H)	1748 1737
b	2.93 (s,6H) 3.87 (s,2x3H) 3.89 (s,2x3H) 7.40 (s,1H)	1738 1732
c	1.34 (t,3H) 7 1.40-1.77 (m,6H) 2.80-3.17 (m,4H) 3.81 (s,3H) 3.87 (s,2x3H) 4.32 (q,2H) 7 7.63 (s,1H)	1744 1731



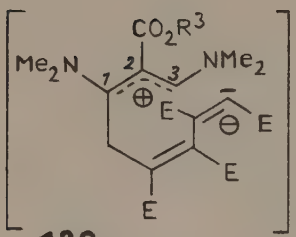
123a,b

→ → 125

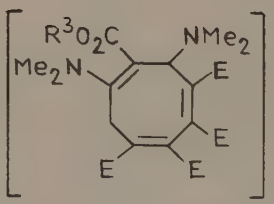
a: 23 %
b: 24 %

E = CO_2Me

105

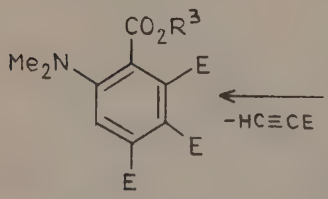


128



129

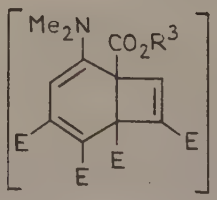
- $HNMe_2$



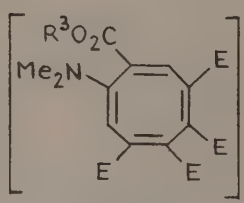
132

a: 23 %
b: 18 %

-HC≡CE



131



130

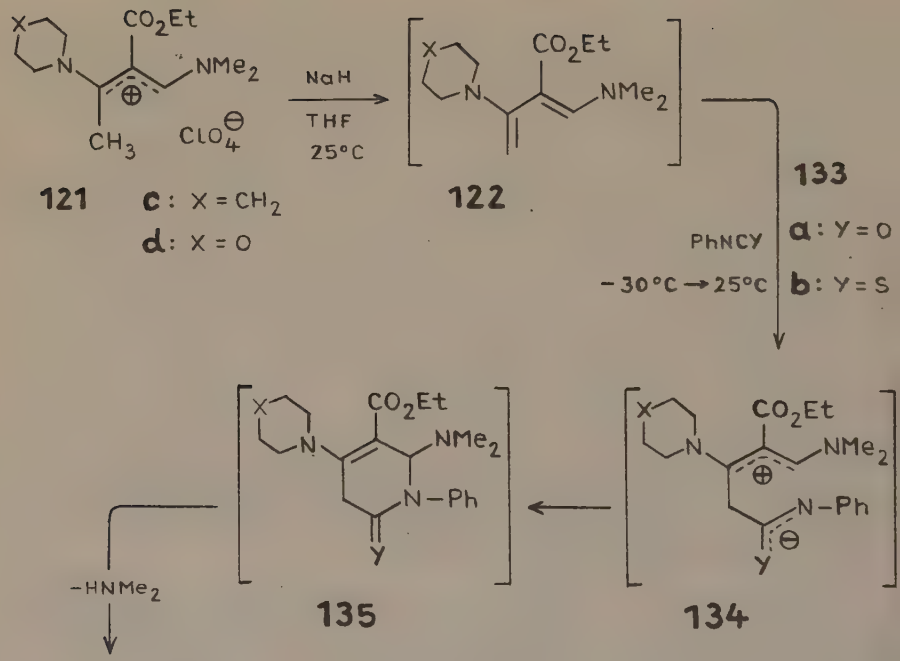
3.2.5. Synthese von 2-Pyridonen und 2-Thiopyridonen aus den Butadienen 122c,d und Heterokumulenen

3.2.5.1. Allgemeines

Die zum großen Teil befriedigenden Ausbeuten an Cycloaddukten bei den Umsetzungen der deprotonierten Cyaninsalze 121 mit 105 veranlaßten dazu, weitere Abfangreagenzien einzusetzen. Hierfür boten sich u.a. Heterokumulene an, speziell Phenylisocyanat und -isothiocyanat, die schon mit zahlreichen "polaren" 1.3-Dienen umgesetzt worden sind. Erwähnt seien beispielsweise die Cycloadditionen von o-Chinodimethanen[102] und o-Chinonmethidiminen[103] mit Phenylisocyanat und -isothiocyanat, die Reaktionen von Acyl-enaminen mit Phenylisocyanat zu Oxazin-Derivaten[104] sowie von Vinylketoniminen mit dem gleichen Reagens zu Pyrimidin-Derivaten[105].

3.2.5.2. Deprotonierung der Salze 121c,d und Umsetzung der Butadiene 122c,d mit Phenylisocyanat (133a) bzw. -isothiocyanat (133b)

Läßt man auf die Lösungen der Butadiene 122c und 122d, hergestellt auf bereits beschriebene Weise, bei -30°C 133a bzw. 133b einwirken, so lassen sich in guten Ausbeuten kristalline 1:1-Addukte isolieren, nämlich die Pyridone 136a,b und die Pyridinthione 136c,d. Die spektralen Daten sind in Tabelle 16 wiedergegeben. Weil das gebildete Dimethylamin mit 133a bzw. 133b zum entsprechenden Phenyl(thio)harnstoff reagiert, werden jeweils zwei Äquivalente Heterokumulen eingesetzt.
Im ersten Reaktionsschritt auf dem Weg zu 136 dürfte sich der Dipol 134 bilden, der zu 135 cyclisiert, das spontan Amin verliert. Dieser Weg entspricht demjenigen bei der Umsetzung von 122 mit einem Äquivalent Acetylendicarbonester. Doppelte Anlagerung eines Heterokumulens wird trotz des eingesetzten Überschusses nicht beobachtet.

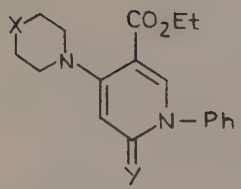


121 **c**: X = CH_2 **d**: X = O

122

134

135



136

	X	Y
a	CH_2	O
b	O	O
c	CH_2	S
d	O	S

Tabelle 16 Spektrale Daten von 136a,b,c,d

136	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) J (Hz)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
a	1.36 (t,3H) 7 1.54-1.93 (m,6H) 2.97-3.33 (m,4H) 4.34 (q,2H) 7 5.93 (s,1H) 7.47 (s,5H) 8.05 (s,1H)	1725 1668
b	1.34 (t,3H) 7 2.94-3.29 (m,4H) 3.71-4.04 (m,4H) 4.29 (q,2H) 7 5.90 (s,1H) 7.45 (s,5H) 8.10 (s,1H)	1723 1665
c	1.36 (t,3H) 7 1.51-1.96 (m,6H) 3.00-3.53 (m,4H) 4.37 (q,2H) 7 7.08-7.74 (m,5H) 7.25 (s,1H) 8.14 (s,1H)	1708
d	1.35 (t,3H) 7 3.10-3.40 (m,4H) 3.74-4.05 (m,4H) 4.35 (q,2H) 7 7.10-7.81 (m,5H) 7.23 (s,1H) 8.25 (s,1H)	1718

4. Elektronenreiche 2-Aza-1.3-butadiene

4.1. Allgemeines

Die Chemie der 2-Aza-1.3-butadiene wird seit etwa 10 Jahren unter meist recht verschiedenen Gesichtspunkten untersucht. Dementsprechend sind auch die zu dieser Substanzklasse führenden Synthesen nicht einheitlich[106-129]. Im folgenden sollen einige wichtige Synthesen für donorsubstituierte Vertreter kurz umrissen werden.

Die Umsetzung von Butin mit einem Überschuß von Chlor in Gegenwart von Benzonitril liefert N-Vinyl-benzimidchloride, die mit sekundären Aminen zu N-Alkenyl-benzamidinen 138a reagieren[106].

N-Vinyl-harnstoffe lassen sich zu N-Vinyl-chlorformamidinen 138b[107] chlorieren, die mit Silbercyanat beispielsweise 4-Pyrimidon-Derivate liefern.

Sekundäre Amine und Amide sowie Alkohole addieren sich unter Kupfer (I)oxid-Katalyse an Vinylisocyanid[108] (Bildung von 138c) bzw. Propenylisocyanid[109] (Bildung von 138e).

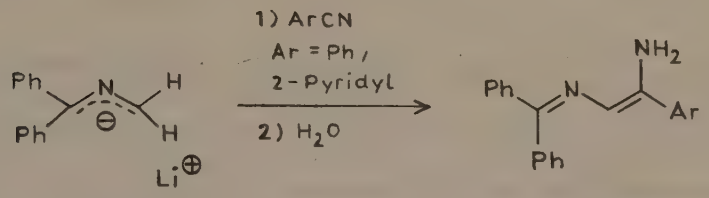
2-Azabutadiene 138f und 138g werden ferner bei der Pyrolyse von 2-Alkoxy-azetinen[110,111] und 2H-Azirin-Derivaten[112] erhalten.

Die Kondensation von Enaminonitrilen mit Orthoestern ergibt Ethoxyalkyliden-Derivate 138h[121], die Zwischenprodukte bei der Synthese von 4-Amino-pyrimidinen darstellen.

Ein weiteres allgemeines Syntheseprinzip ist die Addition von Iminen an elektronenarme Acetylene. H.G.Viehe und D.Scholz[123] setzten hierbei sym-Tetramethyl-N-halogen-guanidine ein (Bildung von 138j,k). Weiter wurden von H.G.Viehe et al.[124] Amidine und Guanidine (Bildung von 138m) an Acetylendicarbonester addiert. In einer neuen Arbeit lagerten H.Böhme und A.Ingendoh[125] Diphenylketimin an aktivierte Acetylene an.

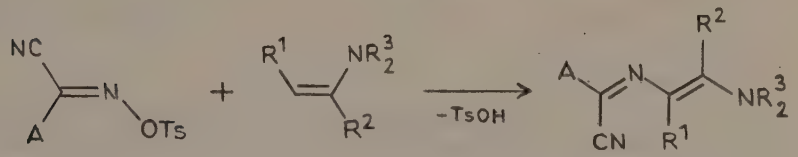
In der bereits erwähnten Arbeit von Viehe et al.[124] wurden noch andere Verfahren aufgezeigt, die den Zugang zu 2-Azabutadienen eröffnen. So reagieren substituierte Amidine und Guanidine mit Isobutyraldehyd unter Säurekatalyse zu Kondensationsprodukten 138l, die auch durch Umsetzung von Ketiminen mit Harnstoffchlorid bzw. Phosgeniminiumchlorid (z.B. 138n) zugänglich sind.

Über 4-Amino-2-aza-1.3-diene ist bislang nur wenig bekannt. Th.Kauffmann et al.[119] erhielten aus dem Lithiumsalz 137 mit aromatischen Nitrilen die als labil beschriebenen Substanzen 138o.



137 **138 a**

4-Dialkylamino-azabutadiene, die in 1-Position zwei Akzeptoren besitzen, werden aus den Oximen 139 und Enaminen hergestellt[126].



139

A = CN, CO_2R

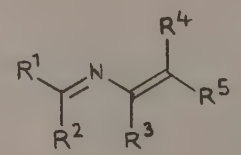
138p

Die erwähnten und einige weitere typische donorsubstituierte 2-Azadiene 138 sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

Tabelle 17 2-Azadiene 138 mit Donorsubstituenten

138	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Lit.
a	Me_2N	Ph	CH_3CCl_2	H	H	106
b	Mo	Cl	H	H	Ph	107
c	MeO	H	H	H	H	108
d	EtS	H	H	H	H	108
e	Pi	H	H	H	Me	109
f	MeO	Me	Me	H	H	111
g	Me_2N	H	Me	H	H	112
h	EtO	H	H	H	CN	121
i	Me_2N	Ph	H	H	Me	122
j	Me_2N	Me_2N	CO_2Me	Cl	CO_2Me	123
k	Me_2N	Me_2N	tBu	Cl	NO_2	123
l	Et_2N	Ph	H	Me	Me	124
m	Me_2N	Me_2N	CO_2Me	H	CO_2Me	124
n	Me_2N	Cl	Ph	Me	Me	124
o	Ph	Ph	H	NH_2	Ph	119
p	CO_2Et	CN	Et	H	Mo	126

Mo = Morpholino
Pi = Piperidino



138

4.2. Stabile 4-donorsubstituierte 2-Azadiene

4.2.1. Synthese

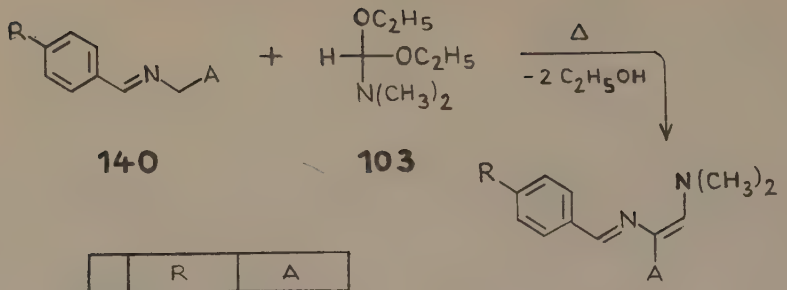
4.2.1.1. Allgemeines

Die Synthese stabiler 2-Azabutadiene, die in 4-Position einen oder zwei Donorsubstituenten tragen, sollte im Prinzip nach dem gleichen Verfahren möglich sein, wie es unter 3.1.1.2. und 3.1.1.3. für Butadiene beschrieben ist. Als Ausgangsverbindungen boten sich Schiffsche Basen an, die über eine aktivierte Methylengruppe verfügen.
Für die Einführung einer Dialkylaminomethylen-Gruppierung schien die Umsetzung mit Orthocarbonsäurederivaten[85], speziell Amidacetalen, besonders geeignet.
Auch die Überführung der erwähnten Azomethine mit Schwefelkohlenstoff in konjugierte Ketenmercaptale war als aussichtsreich anzusehen.

4.2.1.2. 4-Dimethylamino-2-aza-1.3-diene

4.2.1.2.1. 1-Aryl-2-aza-diene durch Umsetzung der Schiffschen Basen 140 mit Säureamidacetalen

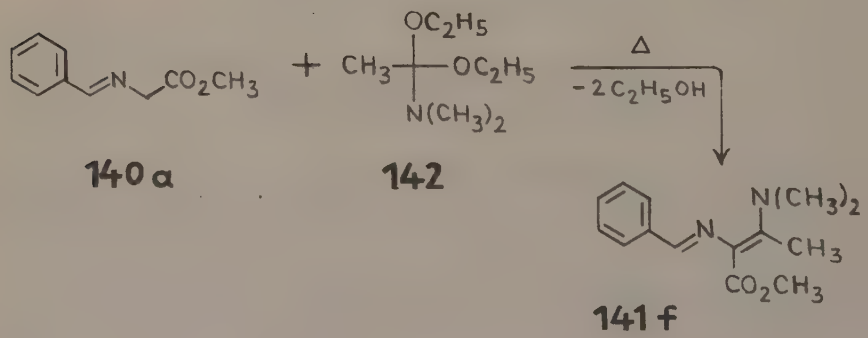
Als CH-acide Azomethine wurden zunächst die nach dem Verfahren von G.Stork et al.[130] leicht zugänglichen Schiffschen Basen 140 mit Dimethylformamiddiethylacetal (DMFA) 103 umgesetzt. Die Kondensation zu den 2-Azadienen 141a-e gelingt glatt durch Erhitzen der Komponenten im Verhältnis 1:1 ohne Lösungsmittel. (Bei d wird vorteilhaft Dimethylformamid[131] zugesetzt.) Die Ausbeuten an den gelblichen bis tiefgelben kristallinen Verbindungen sind in der Regel gut bis sehr gut.



140 103 141

	R	A
a	H	CO_2CH_3
b	Cl	CO_2CH_3
c	CH_3	CO_2CH_3
d	$(CH_3)_2N$	CO_2CH_3
e	H	CN

Bei der analogen Umsetzung von 140a mit Dimethylacetamidacetal (DMAA) 142 wird 141f in sehr guter Ausbeute als rotes Öl erhalten.



140a 142 141f

Die spektralen Daten von 141 sind in Tabelle 18 wiedergegeben.

Tabelle 18 Spektrale Daten von 141a-f

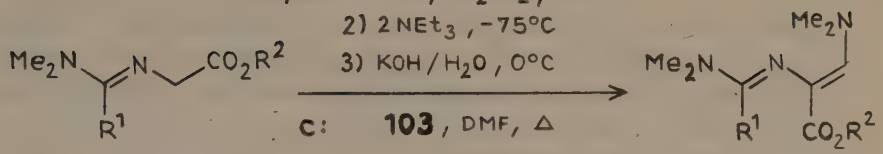
141	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) J (Hz)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm) lg ε
a	3.31 (s,6H) 3.71 (s,3H) 7.18-7.45 (m,4H) 7.49-7.78 (m,2H) 9.07 (s,1H)	1672 1625	241 4.08 300 4.22 358 4.25
b	3.37 (s,6H) 3.75 (s,3H) 7.30 (s,1H) 7.33 (d,2H) 8 7.62 (d,2H) 8 9.14 (s,1H)	1680 1618	246 4.13 298 4.23 365 4.30
c	2.41 (s,3H) 3.37 (s,6H) 3.77 (s,3H) 7.22 (d,2H) 8 7.32 (s,1H) 7.65 (d,2H) 8 9.15 (s,1H)	1672 1625	246 4.10 301 4.21 356 4.26
d	3.03 (s,6H) 3.33 (s,6H) 3.74 (s,3H) 6.73 (d,2H) 8 7.23 (s,1H) 7.63 (d,2H) 8 8.92 (s,1H)	1669 1610	233 4.04 304 4.36 374 4.42
e	3.20 (s,6H) 7.10-7.47 (m,4H) 7.47-7.87 (m,2H) 8.17 (s,1H)	2180 1635	238 3.94 340 4.54
f	2.37 (s,3H) 3.07 (s,6H) 3.83 (s,3H) 7.18-7.65 (m,3H) 7.65-8.03 (m,2H) 8.43 (s,1H)	1680 1604 (Film)	244 3.95 297(sh) 3.73 371 4.20

Die ^{1}H-NMR-Spektren von 141 deuten darauf hin, daß jeweils nur ein Isomeres vorliegt. Die Struktur von 141, d.h. die Stellung

der Dimethylaminomethylen-Gruppierung in Nachbarschaft zur Esterfunktion wird durch die deutliche Separierung der ^{1}H-NMR-signale für die o- bzw. m- und p-ständigen Protonen bei 141a belegt, die gegenüber der Ausgangsverbindung 140a dem Betrag nach nahezu unverändert ist. Die Umsetzung der Schiff-Basen mit 103 verläuft demnach in der gleichen Weise wie die Alkylierung des Anions von 140f (A = CO_2Et)[130].
Die Aminogruppe befindet sich wahrscheinlich in trans-Stellung zur Estergruppe. Für diese Annahme spricht der Befund, daß in den ^{1}H-NMR-Spektren von 141c, aufgenommen in [D_6]Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, für H-4 ein positiver Solvensshift $\Delta\delta$ = [δ ([D_6]Benzol) - δ (Tetrachlorkohlenstoff)] = + 0.11 ppm gefunden wird[88] (vgl. die Ausführungen zu 104 unter 3.1.1.3.). Diese Deutung setzt freilich voraus, daß dieser Effekt bei den 4-Amino-2-aza-1.3-dienen generell in der gleichen Weise interpretiert werden kann wie bei den beschriebenen Enaminen (z.B. ß-Pyrrolidino-α-phenyl-acrylsäuremethylester).

4.2.1.2.2. Synthese der 1-Dimethylamino-2-aza-diene 144a,b und des 1.1-Bis-dimethylamino-2-aza-diens 144c

Die Ergebnisse bei der Herstellung der ´-Aryl-4-dimethylamino-2-aza-1.3-diene ließen vermuten, daß sich auch Azomethine mit Donorsubstituenten in 1-Stellung mit Amidacetalen kondensieren lassen. Wie ein orientierender Versuch zeigte, ist die Reaktion des Formamidins 143b mit 103 auch nach mehrstündigem Erhitzen nicht vollständig. Setzt man jedoch Dimethylformamidchlorid 118 unter Zusatz von 2 Äquivalenten Triethylamin bei -75°C in Methylenchlorid um, so erhält man die als hellgelbe Öle anfallenden 2-Azadiene 144a,b in mittleren Ausbeuten.
144c läßt sich durch mehrstündiges Erhitzen von 143c (hergestellt aus Bromessigester und Tetramethylguanidin in Toluol) mit 103 in Dimethylformamid als gelbes Öl erhalten, jedoch nicht analysenrein isolieren.



143 144

a: R^1 = H, R^2 = Me
b: R^1 = H, R^2 = Et
c: R^1 = NMe_2, R^2 = Et

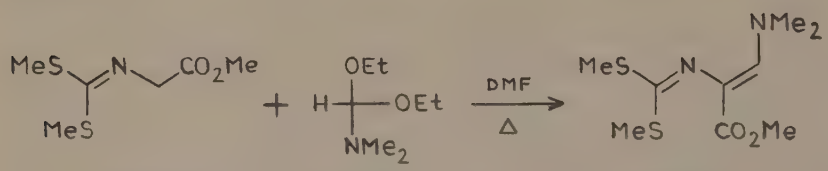
Die Regioselektivität bei den Umsetzungen von 143a,b mit 118 stimmt mit der bei den Alkylierungen des Anions von 143a überein[132]. Das Elektrophil greift jeweils an dem der Estergruppe benachbarten C-Atom an.
Für H-4 von 144b wird in den ^{1}H-NMR-Spektren, aufgenommen in [D_6]Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, ein Solvensshift von $\Delta\delta$ = + 0.43 ppm gefunden, woraus erneut der Schluß gezogen werden kann, daß die Ester- und 4-Dimethylaminogruppe transständig sind.

Tabelle 19 Spektrale Daten von 144a,b,c

144	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	J (Hz)	IR (Film) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm)	lg ε
a	2.96 (s,6H) 3.11 (s,6H) 3.67 (s,3H) 6.88 (s,1H) 7.74 (s,1H)		1685 1620-40	321	4.20
b	1.25 (t,3H) 2.94 (s,6H) 3.13 (s,6H) 4.16 (q,2H) 6.90 (s,1H) 7.79 (s,1H)	7 7	1678 1610-30	320	4.21
c	1.20 (t,3H) 2.72 (s,12H) 3.04 (s,6H) 4.08 (q,2H) 6.72 (s,1H)	7 7	1686 1591- 1622	—	—

4.2.1.2.3. Synthese des 1.1-Bis-methylthio-2-aza-butadiens 146

Da das Dithioiminocarbonat 145[133] leicht in ein Kaliumsalz übergeführt werden kann und dieses alkylierbar ist[134], wurde jenes im Verhältnis 1:1 mit 103, am günstigsten unter Zusatz von Dimethylformamid, mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt. Man erhält so in sehr guter Ausbeute 146 als gut kristallisierendes gelbliches Produkt.



145 103 146

Der bei 146 beobachtete Solvensshift für H-4 liegt mit $\Delta\delta$ = + 0.38 ppm in derselben Größenordnung, wie sie bei 144b gefunden wird.

Tabelle 20 Spektrale Daten von 146

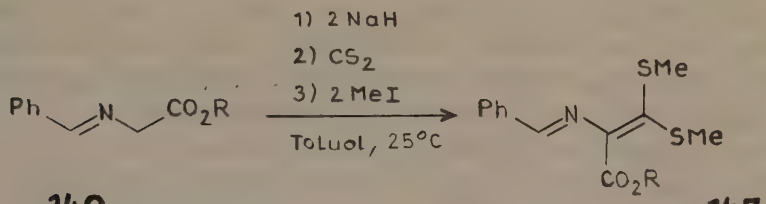
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max}(nm) lg ε
2.48 (s,6H) 2.93 (s,6H) 3.66 (s,3H) 6.89 (s,1H)	1683 1608	230 4.05 303 4.17

4.2.1.3. 4.4-Bis-methylthio-2-aza-1.3-butadiene

4.2.1.3.1. Umsetzung der Azomethine 140a und f mit Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid

Wie schon erwähnt, sollte die Überführung methylenaktiver Azomethine in entsprechende Ketenmercaptale und somit die Einführung von zwei Donor-Substituenten in 4-Stellung prinzipiell möglich sein. Die Azomethine 140a und f reagieren in der Tat

bei Raumtemperatur mit den angegebenen Reagentien in guten Ausbeuten zu den als orangefarbene Öle anfallenden 2-Azadienen 147a und b.



140

a: R = Me
f: R = Et

147

a: R = Me
b: R = Et

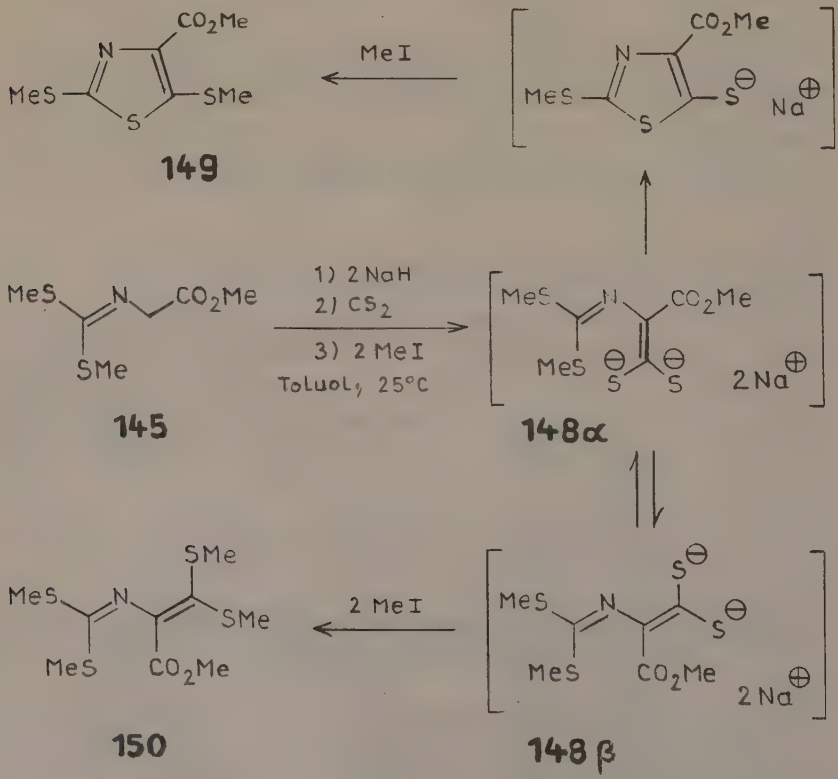
Die Struktur von 147 ergibt sich aus den ^{1}H-NMR-Spektren (s. Tabelle 21). Die Signale der o- sowie der m-/p-Arylprotonen sind deutlich voneinander abgesetzt (vgl. 141a), d.h. die Phenylgruppe steht in Konjugation zur C=N-Bindung. Die Regioselektivität bei der Reaktion von 140 mit Schwefelkohlenstoff entspricht also der von 140 mit 103 und somit ebenfalls den Alkylierungen von 140[130].

Tabelle 21 Spektrale Daten von 147a,b

147	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	J (Hz)	IR (Film) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm)	lg ε
a	2.38 (s,3H) 2.49 (s,3H) 3.88 (s,3H) 7.31-7.59 (m,3H) 7.73-7.97 (m,2H) 8.14 (s,1H)		1726 1605	264 365	4.17 4.15
b	1.37 (t,3H) 2.37 (s,3H) 2.47 (s,3H) 4.38 (q,2H) 7.33-7.59 (m,3H) 7.72-7.98 (m,2H) 8.17 (s,1H)	7 7	1721 1605	264 365	4.15 4.13

4.2.1.3.2. Umsetzung des Azomethins 145 mit Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid

Der Gedanke lag nahe, 145 ebenso wie 140a,f mit Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid umzusetzen und auf diese Weise zu einem stabilen 1.4-Tetra-donor-azabutadien zu gelangen. Läßt man 145 mit 2 Äquivalenten Natriumhydrid in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff und dann mit überschüssigem Methyliodid bei Raumtemperatur reagieren, so bilden sich zwei kristalline Produkte, und zwar wird außer dem gewünschten Azadien 150 das Thiazol 149 als Hauptprodukt isoliert. Das Verhältnis von 149 zu 150 beträgt etwa 5:1. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten beider Produkte ist die folgende: Das Dianion ist in der cisoiden Anordnung 148α zum Ringschluß prädestiniert, da



sich in 1-Position eine gute Abgangsgruppe befindet; hierbei entsteht 149. Aus der transoiden Anordnung 148ß ergibt sich nach zweifacher Alkylierung das Azadien 150. Die spektralen Daten von 149 und 150 sind in Tabelle 22 wiedergegeben.

Tabelle 22 Spektrale Daten von 149 und 150

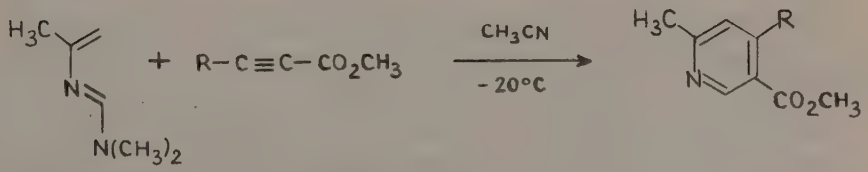
	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm) lg ε
149	2.59 (s,3H) 2.71 (s,3H) 3.95 (s,3H)	1698	— —
150	2.36 (s,3H) 2.38 (s,3H) 2.54 (s,6H) 3.80 (s,3H)	1707 1555	236 4.05 324 3.88

4.2.2. Reaktionen

4.2.2.1. Synthese von 6-Aryl-pyridin-2.3.5-tricarbonsäureestern

4.2.2.1.1. Allgemeines

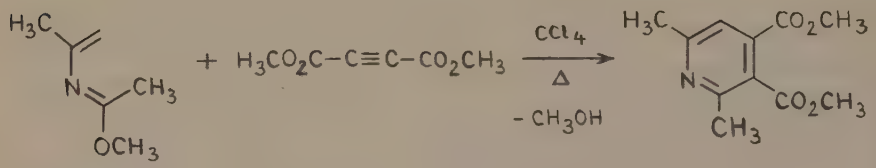
Eine wichtige präparative Verwendung elektronenreicher 2-Azadiene ist die Cycloaddition mit elektronenarmen Dienophilen zu Stickstoff-Heterocyclen. Dieses Syntheseprinzip ist bislang



138g

R = CO_2CH_3, H

nur vereinzelt bei 1-donor-substituierten Derivaten angewandt worden. L.Ghosez et al.[112] beschrieben die Umsetzung des 1-Dimethylamino-Derivats 138g mit Acetylendicarbonester und Propiolester, wobei unter Aminabspaltung Pyridine resultieren. D.H.Aue und D.Thomas[111] gelang eine entsprechende Cycloaddition mit dem Methoxy-Derivat 138f.



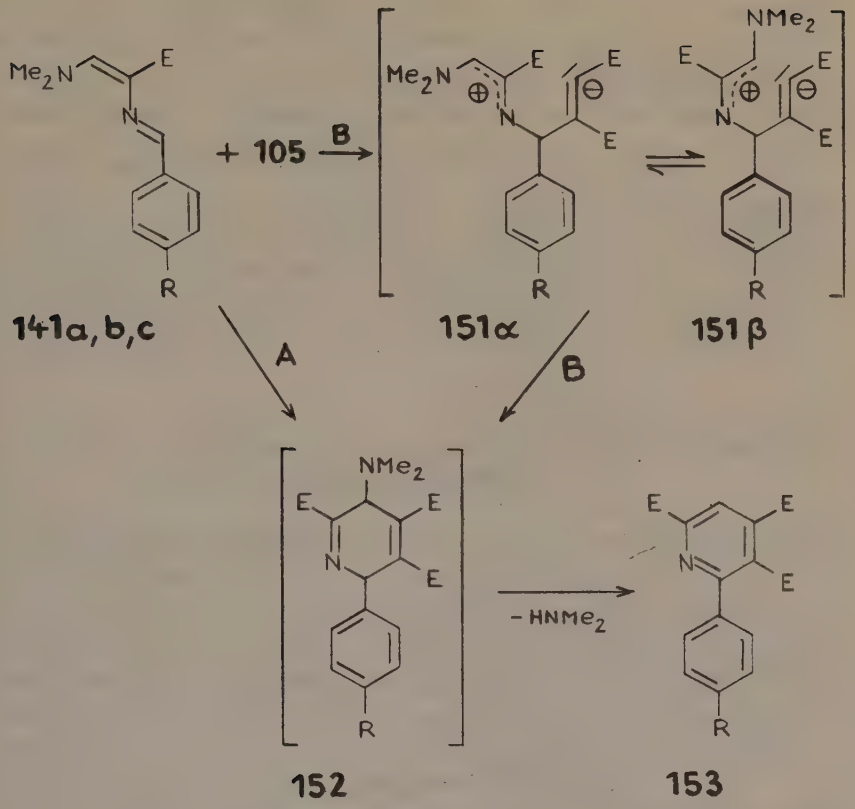
138f

Über Cycloadditionen von 2-Aza-1.3-dienen, die außer Donor- auch Akzeptorreste tragen, ist bislang anscheinend nichts bekannt geworden.

4.2.2.1.2. Umsetzung der Azadiene 141a,b und c mit Acetylendicarbonester 105

2-Azadiene, die in 4-Position eine Dimethylamino-Gruppe und in 1-Position ein Wasserstoffatom tragen, sollten im Prinzip ebenso wie die Verbindungen 138f und g dazu befähigt sein, mit aktivierten Acetylenen eine Cycloaddition einzugehen und unter Abspaltung von Amin aus den Primäraddukten Pyridine zu liefern.

Die 1-Aryl-azadiene 141 reagieren mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (105) bei mehrstündigem Erhitzen in Acetonitril zu den farblosen kristallinen 6-Aryl-pyridin-2.3.5-tricarbonsäuretrimethylestern 153. Vorteilhaft werden zwei Äquivalente 105, wie schon oben beschrieben, eingesetzt, um das entstehende Dimethylamin abzufangen.



Der Mechanismus dürfte demjenigen bei der Umsetzung von 104 mit 105 entsprechen, d.h. entweder wird das Dihydropyridin 152 direkt gebildet (Weg A) oder über den intermediär entstehenden Dipol 151, der den Ring über das C-Atom des Kationenteils schließt (Weg B). Die Struktur von 153 und damit die Regioselektivität bei der Cycloaddition wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum von 153a belegt (spektrale Daten von 153 s. Tabelle 23). Die starke Aufspaltung der Signale für die am Phenylrest o-ständigen Protonen einerseits und die m-,p-Protonen andererseits zeigt, daß der Phenylrest in α-Stellung des Pyridinrings steht[135].

Die Pyridine 153 können aus dem Dipol 151 auch durch Prototropie bzw. Protonierung/Deprotonierung über die entsprechenden

Aza-hexatriene entstehen (vgl. die Ausführungen bei den Butadienen).
Prinzipiell ist neben der [4+2]Cycloaddition auch eine [2+2]Cycloaddition von 105 an den "Enaminteil" von 141 mit anschließender Ringöffnung möglich. Nimmt man jedoch auch hierbei intermediär einen Dipol an, so ist dieser wesentlich weniger stabilisiert als 151, da sich keine Allylkationenstruktur ausbildet.

Tabelle 23 Spektrale Daten von 153a,b,c

153	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) J (Hz)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
a	4.00 (s,3H) 4.02 (s,2x3H) 7.38-7.74 (m,3H) 7.96-8.27 (m,2H) 8.41 (s,1H)	1738
b	4.03 (s,3H) 4.05 (s,2x3H) 7.53 (d,2H) 8 8.14 (d,2H) 8 8.43 (s,1H)	1740
c	2.42 (s,3H) 3.99 (s,3H) 4.02 (s,2x3H) 7.34 (d,2H) 8 8.04 (d,2H) 8 8.37 (s,1H)	1735

4.2.2.2. Synthese von Azolen

4.2.2.2.1. Allgemeines

2-Azadiene, die in den Positionen 1 und 4 Dialkylamino-, Alkylthio- oder Alkoxy-Gruppen aufweisen, sollten in der Lage sein, mit nucleophilen Partnern im Sinne einer (4+1)-Reaktion zu Azolen zusammenzutreten:

Dieses Reaktionsmuster erinnert an die Thiazol-Synthese nach S.Gabriel, bei der α-Acyl-aminoketone[136,137] oder α-Acyl-aminoester[138] mit Phosphorpentasulfid umgesetzt werden. Die doppelt enolisierte Form der genannten Acylamino-Verbindungen entspricht hierbei einem 2-Azadien, das unter zweifacher Wasserabspaltung geschwefelt wird.

4.2.2.2.2. Umsetzung von 146 mit verd. Salzsäure, Schwefelwasserstoff und primären Aminen

Als besonders geeignet für eine Ringschlußreaktion erschien das 1.1-Bis-methylthio-4-dimethylamino-2-azadien 146.
Erhitzt man 146 unter Zugabe von etwas verdünnter Salzsäure in Tetrahydrofuran, so läßt sich in sehr guter Ausbeute der kristalline Oxazol-4-carbonester 154 isolieren (spektrale Daten s. Tabelle 24). Wird 146 unter sonst gleichen Bedingungen ohne Säurezusatz erhitzt, so resultiert ein gelbes Öl, bei dem es sich um ein komplexes Produktgemisch handelt.
Die gelungene Umsetzung von 146 mit Wasser/Salzsäure ließ erwarten, daß mit Schwefelwasserstoff eine analoge Reaktion eintritt. Wird bei Raumtemperatur in eine Lösung von 146 in Tetrahydrofuran trockenes Chlorwasserstoff-Gas eingeleitet, dann unter Erhitzen Schwefelwasserstoff, so fällt in sehr guter Ausbeute der kristalline Thiazol-4-carbonester 155 an (spektrale Daten s. Tabelle 24).
Zur Herstellung von 2-Methylthio-imidazol-4-carbonsäureestern wird ein leichter Überschuß eines Amin-hydrochlorids mit 146 in einem Gemisch von Dimethylformamid/Dioxan oder auch in Dimethylformamid allein erhitzt. Die hierbei entstehenden Imidazol-Derivate sind alle kristallin (spektrale Daten s. Tabelle 24).

1-Substituierte Imidazol-4-carbonester sind bislang nicht bekannt.

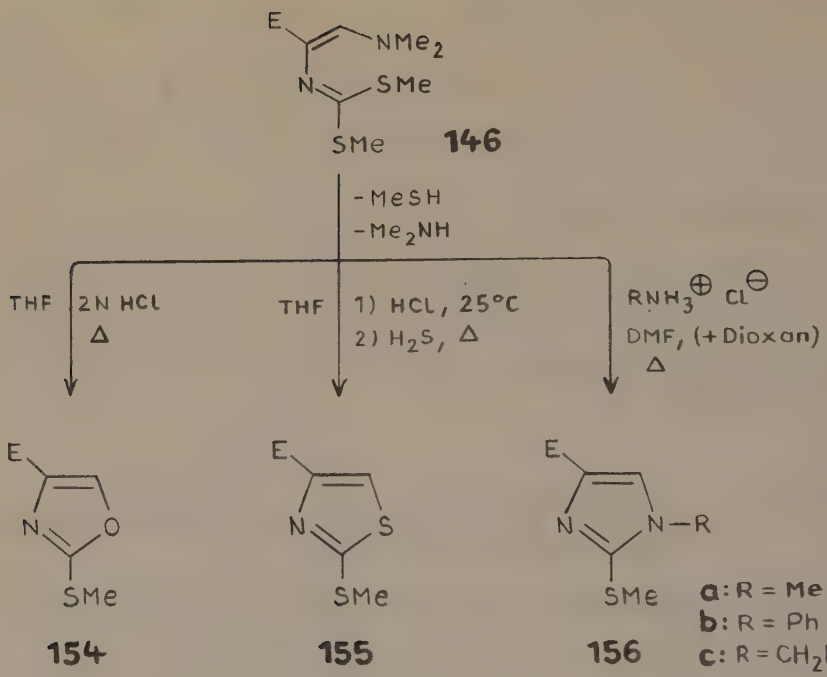


Tabelle 24 Spektrale Daten von 154, 155 und 156a,b,c

	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
154	2.74 (s,3H) 3.96 (s,3H) 8.25 (s,1H)	1720
155	2.75 (s,3H) 3.96 (s,3H) 8.08 (s,1H)	1705
156a	2.73 (s,3H) 3.63 (s,3H) 3.88 (s,3H) 7.63 (s,1H)	1714
b	2.65 (s,3H) 3.88 (s,3H) 7.45 (s,5H) 7.76 (s,1H)	1725
c	2.66 (s,3H) 3.88 (s,3H) 5.09 (s,2H) 7.10-7.50 (m,5H) 7.58 (s,1H)	1699

4.3. Instabile 1.3-Bis-dimethylamino-2-aza-1.3-butadiene

4.3.1. Allgemeines

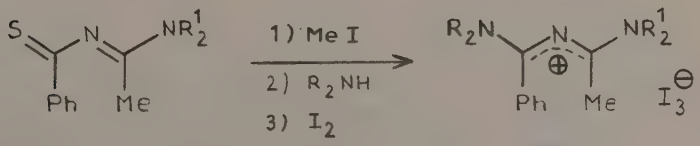
Von 2-Azadienen, die keine Akzeptor-, sondern nur Donorreste, speziell Aminogruppen, tragen, war eine wesentlich erhöhte Reaktivität bei Cycloadditionen zu erwarten. Die bereits zitierten Arbeiten von D.H.Aue und D.Thomas[111] sowie L.Ghosez et al.[112] belegen dies.
Eigene Versuche, auch 144a mit Acetylendicarbonester umzusetzen, deuteten ebenfalls auf eine gegenüber 141a vergrößerte Reaktivität hin; in diesem Fall tritt jedoch nur Zersetzung ein.
Andererseits war anzunehmen, daß die Azabutadiene mit zunehmender Donorsubstitution - wie die Butadiene - instabiler würden und daher "in situ" umgesetzt werden müßten. Diese Vermutungen bestätigten sich auch.
Als allgemein gangbarer Weg für die Synthese besonders elektronenreicher 2-Aza-1.3-butadiene kam die Deprotonierung 1-alkylsubstituierter 2-Aza-cyaninsalze in Frage.

4.3.2. Synthese

4.3.2.1. Herstellung von 2-Aza-vinamidiniumsalzen als Vorstufen

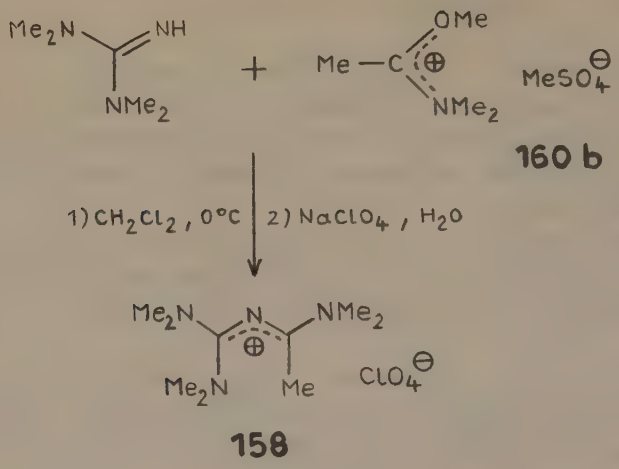
4.3.2.1.1. Allgemeines

Über 2-Aza-allylsalze, die nach Deprotonierung die entsprechenden Diene ergeben, ist noch wenig bekannt. J.C.Meslin et al.[139] synthetisierten gleichzeitig mit unseren Untersuchungen das 1-Methyl-2-aza-vinamidiniumsalz 157 als Triiodid.



157

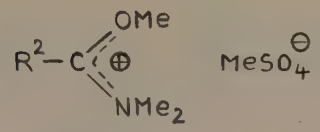
R.Sobotta[140] erhielt bei der Umsetzung von Tetramethylguanidin mit dem Dimethylacetamid-Dimethylsulfat-Addukt das Salz 158.



Da Tetramethylguanidin das Addukt 160b offenbar unter den Reaktionsbedingungen nicht oder nur in untergeordnetem Maße deprotoniert, war zu erwarten, daß sich auch Amidine entsprechend umsetzen lassen; die Verwendung des Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Addukts (160a) sollte hierbei ohnehin kaum Probleme aufwerfen. Wie sich zeigte, reagieren Amidine, intermediär aus ihren Hydrochloriden freigesetzt, allgemein mit den beiden genannten Säureamid-Dimethylsulfat-Addukten 160a,b zu den 2-Azavinamidiniumsalzen 161.
Bezüglich der Salze 161 ist die eben genannte Methode auch als eine Erweiterung des von C.S.Schneider[45b] eingeschlagenen Weges (Acylierung von Tetramethylguanidin mit Amidchloriden etc.) anzusehen.

4.3.2.1.2. Umsetzung der Amidin-hydrochloride 159a-d mit den Säureamid-Addukten 160a,b

Die Hydrochloride 159 werden zu einer Natriummethanolat-Lösung in Methanol gegeben, zu der dann das entsprechende Säureamid-Addukt 160 zugetropft wird. Nach wäßriger Aufarbeitung mit

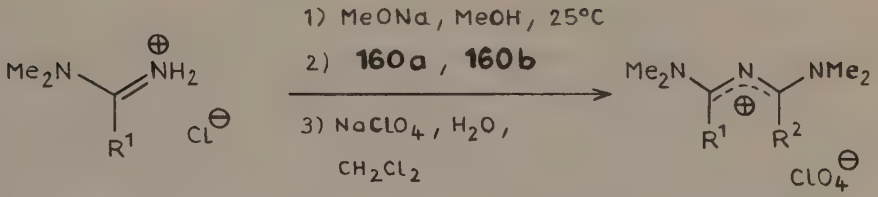


160

160a : $R^2 = H$

160b : $R^2 = Me$

Natriumperchlorat fallen in guten Ausbeuten die Salze 161 an (spektrale Daten s. Tabelle 25).



159 **161**

	R^1	R^2
a	CH_3	H
b	$PhCH_2$	H
c	Ph	CH_3
d	CH_3	CH_3

Tabelle 25 Spektrale Daten von 161a,b,c,d

161	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm) lg ε
a	2.47 (s,3H) 3.38 (s,2x6H) 8.43 (s,1H)	1651 1588 1093	282 4.46
b	3.18 (s,) 3.27 (s,) 12H) 3.32 (s,) 3.40 (s,) 4.24 (s,2H) 6.93-7.49 (m,5H) 8.28 (s,1H)	1650 1590 1572 1090	283 4.37
c	1.77 (s,3H) 3.21 (s,) 3.24 (s,) 12H) 3.38 (s,) 3.40 (s,) 7.49-7.64 (m,5H)	1620(sh) 1565 1093	289 4.20
d	2.36 (s,2x3H) 3.15 (s,) 12H) 3.25 (s,) ($CDCl_3$/[D_6]DMSO)	1630(sh) 1580 1091	282 4.23

4.3.3. Umsetzung der 2-Azabutadiene 162a,b,c und 166 mit elektronenarmen Acetylenen

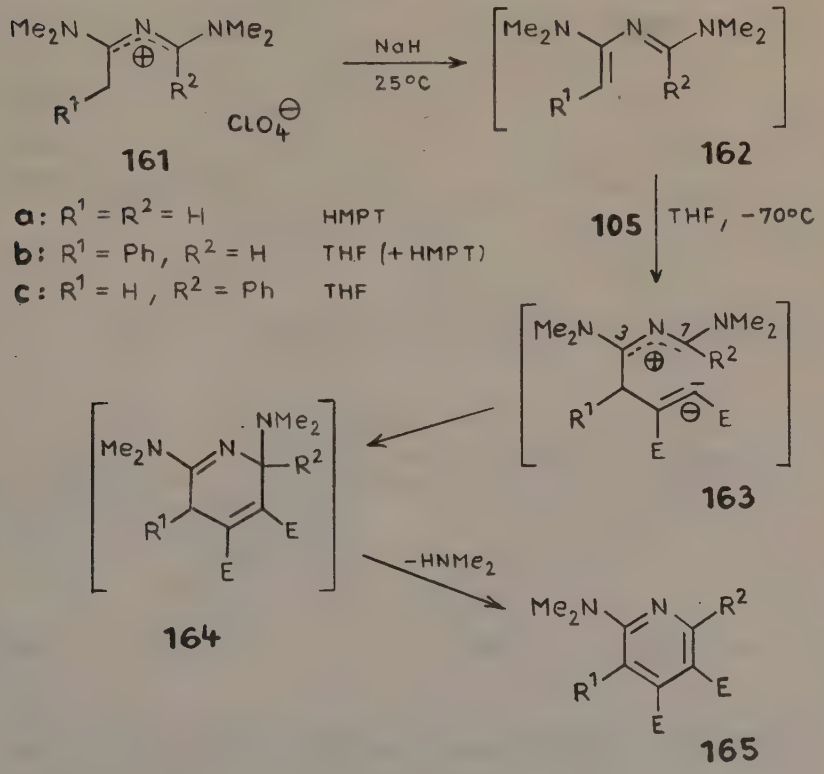
4.3.3.1. Umsetzungen mit Acetylendicarbonester 105

Die 2-Aza-vinamidiniumsalze 161a,b,c und 158 lassen sich mit Natriumhydrid bei Raumtemperatur deprotonieren. Als Lösungsmittel muß für 161a und 158 wegen der mäßigen Löslichkeit Hexamethylphosphorsäuretriamid verwendet werden. Die Lösung, die das Azabutadien 162a bzw. 166 enthält, wird dann bei -70°C zu 105 in Tetrahydrofuran gegeben. 161b und c werden in Tetrahydrofuran (b auch im Gemisch Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid) deprotoniert und mit 105 bei -70°C umgesetzt. 161b läßt sich auch mit Kalium-tert-butylat in Tetrahydrofuran in das Dien überführen.

Die Reaktionen werden mit zwei Äquivalenten 105 durchgeführt.

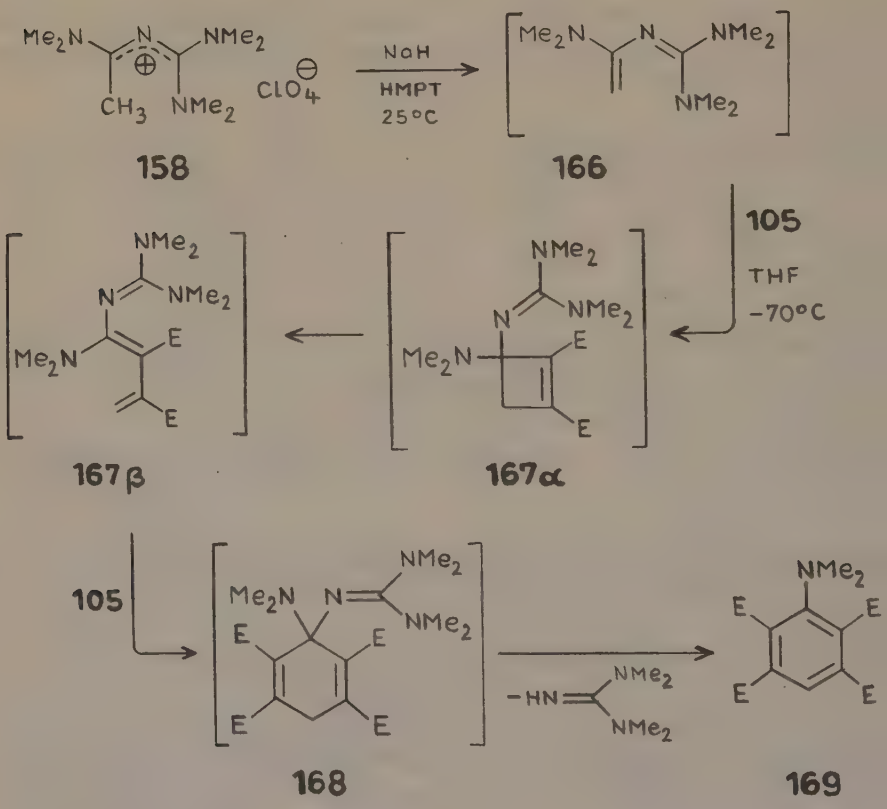
Nach Aufarbeitung werden aus den Reaktionsansätzen mit 161a,b,c die farblosen kristallinen Pyridine 165 erhalten, während die Reaktion von 158 mit 105 den Tetraester 169 in geringer Ausbeute ergibt. 169 ist auch schon auf anderem Weg hergestellt worden[141].

Die Struktur der Pyridine 165a,b ergibt sich aus den ^{1}H-NMR-Spektren (s. Tabelle 26). Für 165c läßt sich eine isomere Struktur, die eine Esterfunktion in Nachbarschaft zur Aminogruppe trägt, nicht ausschließen (vgl. u.).



Der Reaktionsverlauf kann analog demjenigen bei der Umsetzung von Butadienen (vgl. 3.2.2.) angenommen werden. Das Dihydropyridin 164 kann direkt oder über den intermediär gebildeten

Dipol 163 nach Ringschluß über C-1 entstehen. Im Fall von 163c könnte der Ring auch über C-3 geschlossen werden, da die 1-Position sterisch gehindert ist (R^2=Ph).
Hinsichtlich weiterer Aspekte sei auf die Ausführungen bei den Butadienen (s. 3.2.2.) verwiesen.
Die Reaktion von 166 mit 105 läuft offensichtlich anders ab. Ein Mechanismus, der die Bildung von 169 erklärt, ist folgender:



Nach [2+2]Cycloaddition eines Äquivalents 105 an 166 öffnet 167α den Ring zum Azatrien 167β, das ein weiteres Molekül 105 aufnimmt. Nach Abspaltung von Tetramethylguanidin aus 168 entsteht 169. Auch bei diesem Mechanismus lassen sich natürlich dipolare Zwischenstufen formulieren.

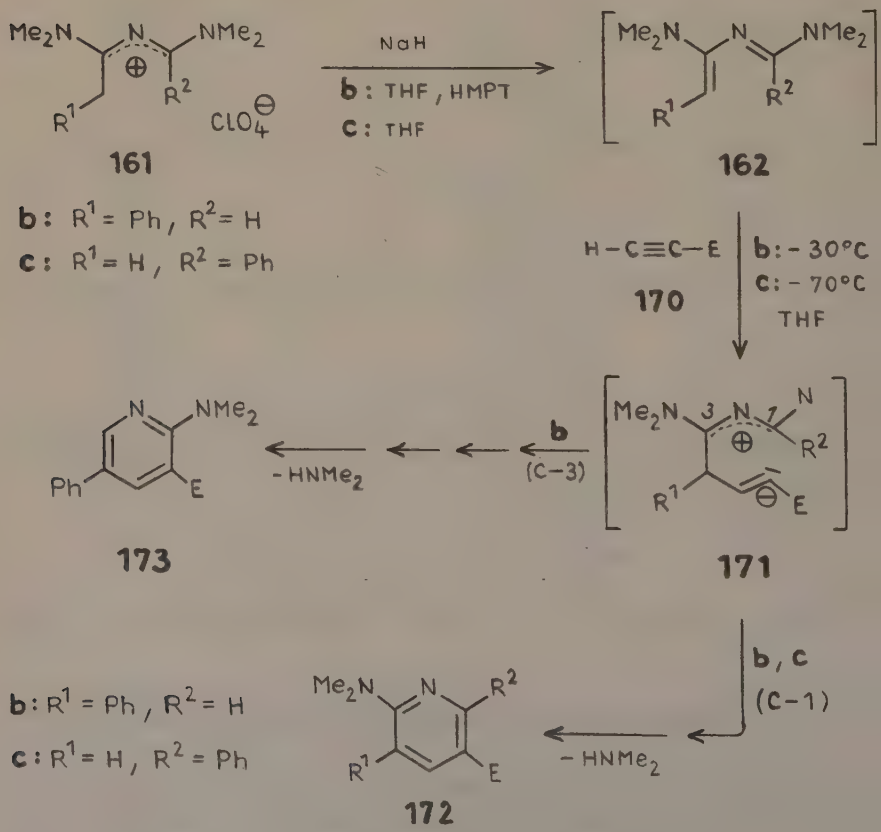
Tabelle 26 Spektrale Daten von 165a,b,c, 172b,c und 173

	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) J (Hz)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
165a	3.20 (s,6H) 3.88 (s,3H) 3.97 (s,3H) 6.50 (s,1H) 8.81 (s,1H)	1738 1715
b	2.78 (s,6H) 3.60 (s,3H) 3.87 (s,3H) 7.36 (s,5H) 8.83 (s,1H)	1740 1715
c	3.13 (s,6H) 3.65 (s,3H) 3.88 (s,3H) 6.82 (s,1H) 7.26-7.73 (m,5H)	1737 1728
172b	2.82 (s,6H) 3.90 (s,3H) 7.48 (s,5H) 8.00 (d,1H) 1 8.84 (d,1H) 1	1710
173	3.10 (s,6H) 3.94 (s,3H) 7.27-7.78 (m,5H) 8.20 (d,1H) 1 8.57 (d,1H) 1	1713 (Film)
172c	3.19 (s,6H) 3.64 (s,3H) 6.46 (d,1H) 9 7.30-7.73 (m,5H) 8.04 (d,1H) 9	1713

4.3.3.2. Umsetzungen mit Propiolsäuremethylester (170)

Die Azadiene 162b und c reagieren mit Propiolsäureester 170 zu den Pyridinen 172 (farblose Kristalle) und 173 (Öl). Im Fall von 162b resultieren zwei Isomere, wobei als Hauptprodukt 172b entsteht (Verhältnis 172b : 173 ca. 2:1). Die

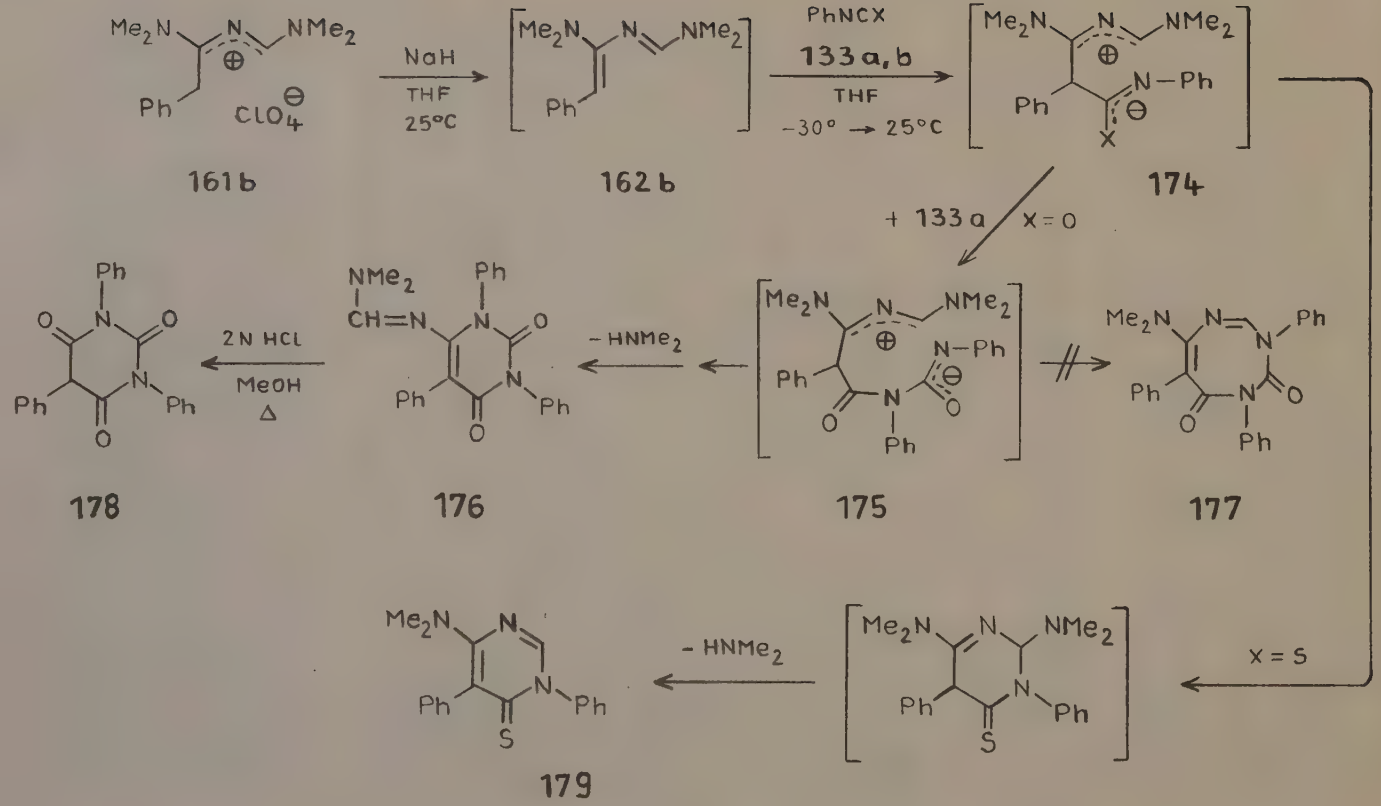
Zuordnung ergibt sich aus den ^{1}H-NMR-Spektren (s. Tabelle 26). Die m-Protonen am Ring geben sich durch ihre Kopplungskonstante von 1 Hz zu erkennen. Die Anlagerungsrichtung von 170 an 162b ist somit festgelegt. Das Isomere, das Signale bei δ = 8.84 (H-6) sowie 2.82 ppm (NMe_2) zeigt, hat die Struktur 172b, wie sich durch Vergleich mit 165b ergibt.
Für 172c gilt ebenso wie für 165c, daß über die Position der Estergruppe keine endgültige Entscheidung zu treffen ist. Ein Isomeres entsteht hier nicht.
Die Produkte 172b und 173 lassen sich zwanglos über den Dipol 171 erklären. Ringschluß über C-1 führt zu 172b, über C-3 zum Nebenprodukt 173.



4.3.4. Umsetzung des Azadiens 162b mit den Heterokumulenen 133a,b

Gibt man zu der Lösung des Azadiens 162b in Tetrahydrofuran bei -30°C die Heterokumulene 133 (zum Abfangen des Amins im Überschuß eingesetzt, vgl. 3.2.5.2. die Butadien-Reaktionen) und läßt die Mischung langsam auf Raumtemperatur kommen, werden nach Aufarbeitung die kristallinen Addukte 176 und 179 gewonnen. Während sich 162b und 133b im Verhältnis 1:1 vereinigen, läuft die Reaktion mit 133a unter Bildung eines 1:2-Addukts ab.
Aus dem Ansatz der letztgenannten Reaktion wird auch trimeres Phenylisocyanat isoliert. Dieser Befund läßt erkennen, daß das Azadien 162b gegenüber 133a nicht nur als Cycloadditionspartner, sondern auch als tertiäres Amin fungiert, das die Trimerisierung von 133a katalysiert[142,143].
Die Struktur des 1:2-Addukts aus 162b und 133a läßt sich anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums nicht eindeutig entscheiden. Die N.N-Dimethylformamidin-Struktureinheit sollte ein aufgespaltenes Signal für die Protonen der Dimethylaminogruppe bei δ = 3.0 - 3.2 ppm zeigen. Das gefundene Signal, ein Singulett bei δ = 2.49 ppm (s. Tabelle 27), deutet eher auf die Struktur 177. Aufschluß über die Struktur gibt die Hydrolyse des Adduks; hierbei resultiert die 1.3.5-Triphenyl-barbitursäure 178[144] (Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material). Dieses Ergebnis weist dem 1:2-Addukt die Struktur 176 zu. Die sehr deutliche Hochfeldverschiebung des Signals der Formamidin-Gruppierung wird offenbar durch die magnetische Anisotropie eines der benachbarten Phenylreste begründet.
Die Orientierung von 133b im Cycloaddukt 179 läßt sich aus dem Massenspektrum entnehmen. Die Fragmente mit den Massenzahlen 263 (M^+ - CS) und 104 legen die Thiopyrimidon-Struktur nahe.

Die Bildung von 176 und 179 kann man sich folgendermaßen vorstellen: 162b und das Heterokumulen treten zum Dipol 174 zusammen. Ringschluß und Aminabspaltung erfolgen, wenn X = S ist, in der üblichen Weise. Im Fall von X = O nimmt der Dipol noch ein weiteres Äquivalent 133a auf zum Dipol 175, der dann in 176 übergeht. Es ist bemerkenswert, daß in den angenommenen Dipolen keine Prototropie zu Substitutionsprodukten eintritt.


NaH
THF
25°C
PhNCX
133 a, b
THF
−30° → 25°C
+ 133 a
X = O
X = S
2 N HCl
MeOH
Δ
− HNMe2
− HNMe2
161 b
162 b
174
175
176
177
178
179

Dieses Verhalten entspricht demjenigen der Butadiene, aus denen ebenfalls keine Substitutionsprodukte hervorgehen.

Tabelle 27 Spektrale Daten von 176 und 179

	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
176	2.49 (s,6H) 6.93 (s,1H) 7.16-7.45 (m,15H)	1710 1668 1630
179	2.81 (s,6H) 7.43 (s,5H) 7.50 (s,5H) 8.16 (s,1H)	1610

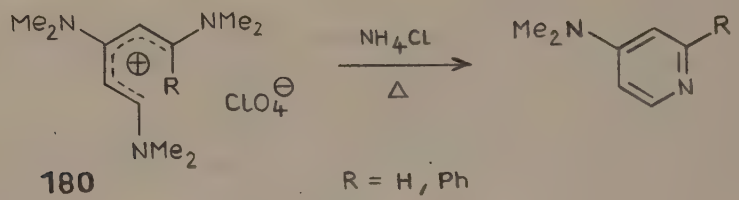
4.3.5. Ergänzende Bemerkungen zu den instabilen 2-Aza-butadienen

Wie sich vor allem bei der Reaktion von 162b mit 133a gezeigt hat, ist bei den "in situ" umgesetzten 2-Aza-butadienen auch ihre starke Basizität in Rechnung zu stellen. Diese äußert sich darin, daß die Ausbeuten, besonders bei den Umsetzungen mit dem basenempfindlichen 105, im allgemeinen schlechter sind als bei den Butadienen.
Versuche, beispielsweise 162b in Substanz zu isolieren, blieben ohne Erfolg; es resultierte letztlich lediglich eine geringe Menge N.N-Dimethyl-phenylacetamidin. Hierin dokumentiert sich die extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser elektronenreichen Diene.

5. 2-Aza-pentamethiniumsalze

5.1. Allgemeines

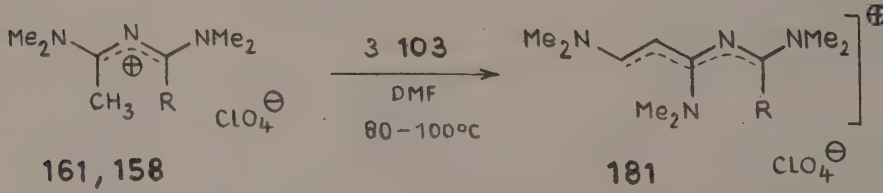
Wie bereits unter 3.2.1. erwähnt, lassen sich 1-Methyl-vinamidiniumsalze leicht mit 103 in Pentamethiniumsalze 180 überführen. Diese wurden zur Synthese von Pyridinen herangezogen[94,145]. Die Cyclisierung erfolgt durch Erhitzen von 180 mit Ammoniumchlorid in Wasser.



180 R = H, Ph

5.2. Synthese der 2-Aza-pentamethiniumsalze 181a,b,c,d und des 2.4-Diaza-salzes 183

Erwärmt man das Gemisch von 103 (Überschuß) mit den Trimethiniumsalzen 161a,c,d und 158 in Dimethylformamid auf 80-100°C, so lassen sich in guten bis sehr guten Ausbeuten die 2-Aza-pentamethiniumsalze 181a-d isolieren.
Wie im Fall seines CH-Analogons[94] wird unter den Reaktionsbedingungen nur eine der beiden Methylgruppen des Salzes 161d angegriffen.

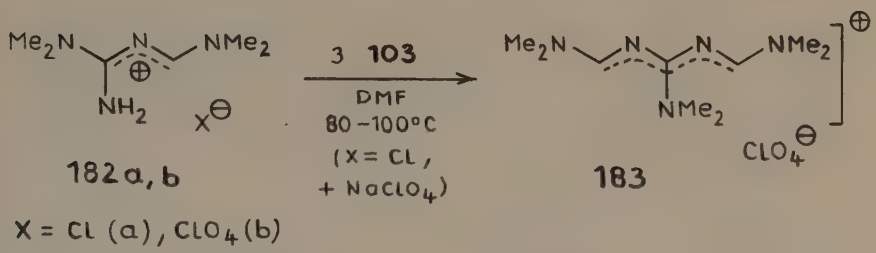


161, 158 181

161a	R = H
c	R = Ph
d	R = Me
158	R = NMe_2

181a	R = H
b	R = Ph
c	R = Me
d	R = NMe_2

Nach dem gleichen Verfahren läßt sich auch das Amino-vinamidiniumsalz 182[146] als Perchlorat oder als Chlorid in hoher Ausbeute zum 2.4-Diaza-pentamethiniumsalz 183 kondensieren.



X = Cl (a), ClO_4 (b)

183 stellt das offenkettige Analogon des 1.3-Diaza-cyclopentadienylium-perchlorats dar[147].

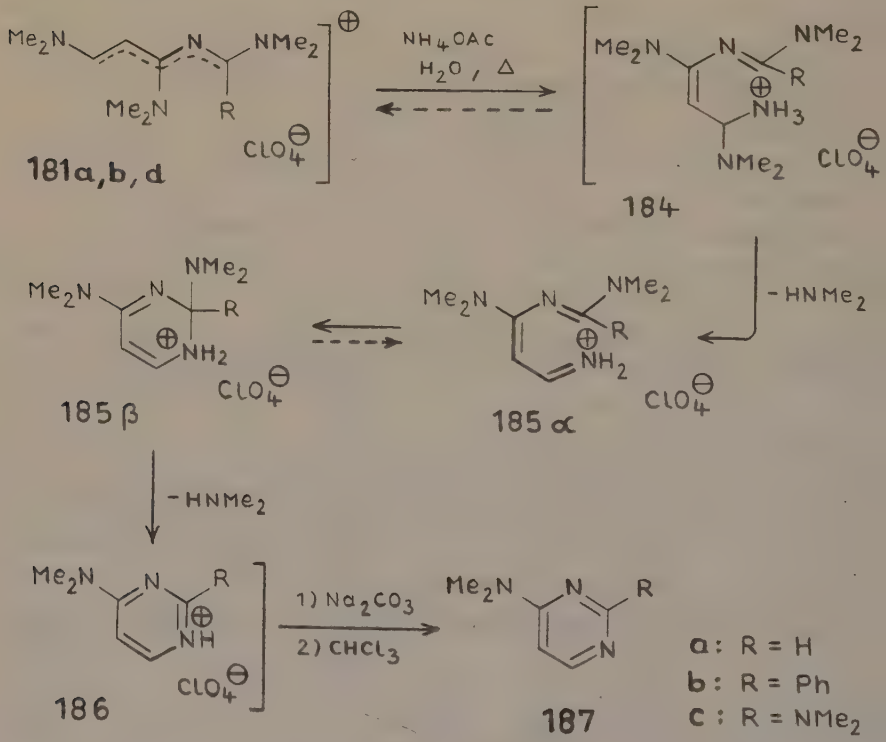
Die spektralen Daten von 181 und 183 sind in Tabelle 28 wiedergegeben.

Tabelle 28 Spektrale Daten von 181a,b,c,d und 183

	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) J (Hz)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm) lg ε
181a	2.92-3.54 (m,18H) 4.84 (d,1H) 12 7.00 (d,1H) 12 7.73 (s,1H)	1645 1622 1572 1098	278 4.17 319 4.56
b	2.60-3.46 (m,18H) 4.43 (d,1H) 12 7.05-7.62 (m,6H)	1634 1588 1564 1090	283(sh) 4.04 325 4.51
c	2.00 (s,3H) 2.97-3.53 (m,18H) 5.03 (d,1H) 12 7.26 (d,1H) 12	1636 1600 1575 1093	320 4.55
d	2.82 (s,12H) 3.03 (s, 6H 3.13 (s, 6H) 4.81 (d,1H) 12 6.65 (d,1H) 12	1634 1562(sh) 1536 1090	268 4.11 319 4.42
183	3.17 (s) 3.22 (s) 18H) 3.32 (s) 7.80 (s,2H)	1660 1626 1570 1088	269 4.55

5.3. Cyclisierung der Salze 181a,b,d zu den Pyrimidinen 187a,b,c

Durch Erhitzen mit Ammoniumsalzen werden 181a,b und d leicht in die Pyrimidine 187[148-150] (isoliert nach alkalischer Aufarbeitung) übergeführt. Hierbei erbringt die Verwendung von Ammoniumacetat anstelle von Ammoniumchlorid eine Erhöhung der Ausbeuten, die gut bis befriedigend sind. Die ^{1}H-NMR-Spektren von 187a-c sind in Tabelle 29 wiedergegeben.



Als ersten Reaktionsschritt könnte man die Addition von Ammoniak an das Kation 181 annehmen. Das gebildete 184 spaltet dann Dimethylamin ab zu 185α und dieses cyclisiert zu 185ß, das dann ebenfalls Amin verliert und 186 liefert. Nach Alkalisieren der Reaktionsmischung werden die Pyrimidine 187 freigesetzt.

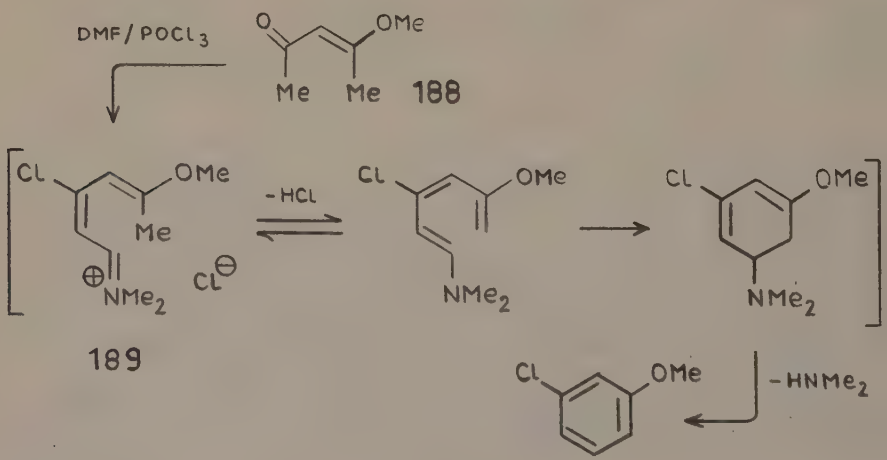
Tabelle 29 ^{1}H-NMR-spektrale Daten von 187a,b,c

187 ($CDCl_3$) δ (ppm) J (Hz)		
a	b	c
3.17 (s,6H) 6.49 (d,1H) 6 8.28 (d,1H) 6 8.70 (s,1H)	3.20 (s,6H) 6.35 (d,1H) 6 7.28-7.70 (m,3H) 8.28-8.64 (m,2H) 8.33 (d,1H) 6	3.07 (s,6H) 3.17 (s,6H) 5.77 (d,1H) 6 7.92 (d,1H) 6

6. Versuche zur Synthese elektronenreicher Aromaten

6.1. Allgemeines

Im Zusammenhang mit der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Synthese der 2-Aza-pentamethiniumsalze stellten sich vor allem zwei Fragen:
Das Salz 181c weist mit seiner Methylgruppe das für die Cyclisierung zum Pyridin notwendige Gerüst auf. Die Bildung des Aromaten sollte sich einfach durch Deprotonierung bewirken lassen. Eine diesem Prinzip ähnliche Reaktion wurde mit einem C_6-Gerüst von A.Holý und Z.Arnold[151] beschrieben, wobei allerdings das Salz nicht isoliert wurde. Die Autoren setzten 4-Methoxy-3-penten-2-on (188) mit Dimethylformamid/Phosphoroxidchlorid um und erhielten 3-Chloranisol (daneben auch 2.4-Dichlorbenzaldehyd). Das nicht isolierte Formylierungsprodukt 189 spaltet hierbei Chlorwasserstoff ab und ergibt auf üblichem Weg den Aromaten.



Ein Hexatrien-System läßt sich formal auf zwei Wegen aufbauen: a) Durch Kombination einer C_1- mit einer C_5-Einheit. Dieses Verfahren ist bei der Kondensation von Arylmethyl-ketonen mit Pentamethiniumsalzen angewandt worden[90]. b) Synthetisch von größerer Bedeutung ist die Kombination von zwei C_3-Komponenten, d.h. Allylanion + Allylkation[152]. Die Erweiterung dieses Prin-

zips, über Hexatriene Aromaten zu erzeugen, im besonderen solche, die Aminogruppen als Substituenten tragen, erschien als besonders attraktiv. Wie bereits erwähnt, war ein solcher Weg durch das Salz 181c vorgezeichnet.
Die andere Frage war, ob sich im Hinblick auf die glatt verlaufene Reaktion der 1-Methyl-allylsalze mit 103, diese auch mit 142 entsprechend umsetzen lassen. Hierbei sollten wiederum methyl-substituierte Pentamethiniumsalze resultieren, wobei der Substituent in 1-Position möglicherweise variiert werden könnte. Dieses Prinzip entspricht einer Kombination von (4+2) Zentren, wobei ein Partner formal 4, der andere 2 π-Elektronen zur Verfügung stellt.
Es sei hier am Rande bemerkt, daß die Kondensation des 1.3-Dimethyl-2-aza-vinamidiniumsalzes 161d mit 103 zu 181c im Rahmen dieses Formalismus eine (5+1)Zentren-Kombination darstellt, bei dem die beiden Partner 6+0 π-Elektronen zum Hexatrien liefern.

6.2. Deprotonierung des Salzes 181c

Rührt man die Suspension des Salzes 181c in Tetrahydrofuran mit Kalium-tert-butylat, so läßt sich nach Abtrennung des Kaliumperchlorats (nichtwäßrige Aufarbeitung) das 2.6-Bis-dimethylamino-pyridin (190) nach Destillation im Hochvakuum als farbloses Öl isolieren, das trotz des Schmelzpunktes von 33-34°C gut kristallisiert.
Das wenig luftempfindliche Pyridin 190 ist zwar bekannt, und es ist in einer Patentschrift[153] auch der Syntheseweg (Reaktion von 2.6-Dichlorpyridin mit Dimethylamin im Autoklaven) angegeben, die physikalischen Daten fehlen jedoch.
Die spektroskopischen Daten von 190 sind in Tabelle 30 wiedergegeben.
Die Bildung von 190 läuft in der schon mehrfach beschriebenen Weise gemäß folgendem Schema ab (vgl.o. die Reaktion zum 3-Chloranisol) :

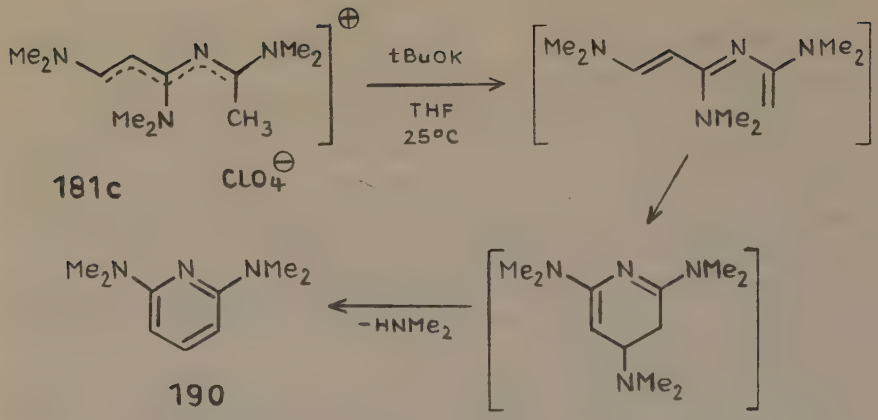
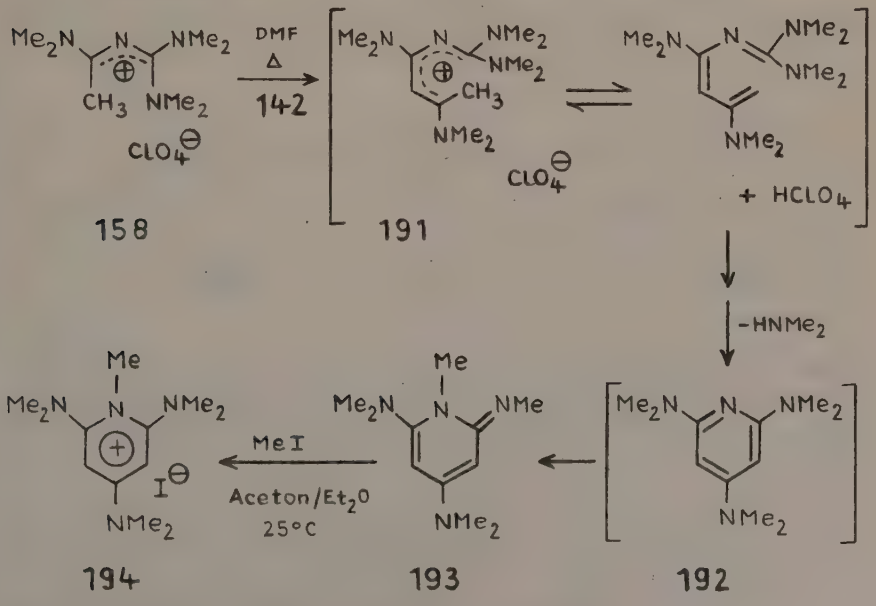


Tabelle 30 Spektrale Daten von 190, 193 und 194

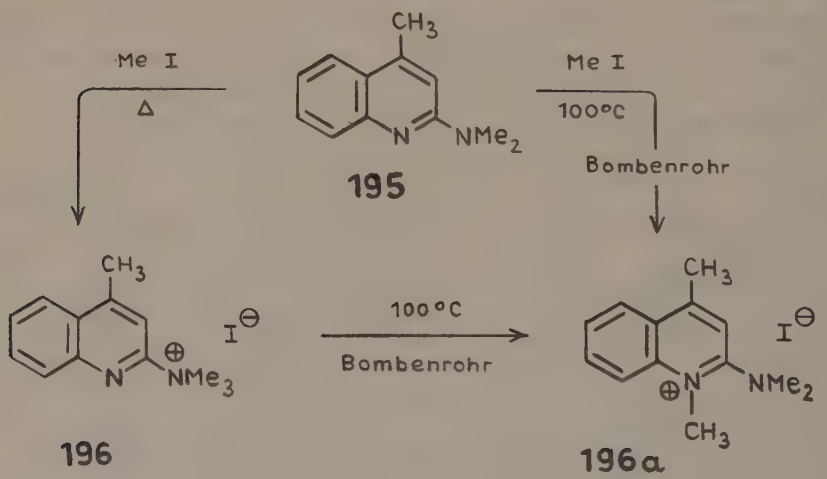
	^{1}H-NMR δ (ppm) J (Hz)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
190	3.03 (s, 2x6H) 5.80 (d, 2H) 8 7.29 (t, 1H) 8 ($CDCl_3$)	1589
193	2.96 (s, 18H) 3.06 (s, 5.22 (s, 1H) 5.73 (s, 1H) ($CDCl_3$)	1588 1563
194	3.20 (s, 3.34 (s, } 18H) 3.50 (s, 3.60 (s, 3H) 6.47 (s, 2H) ([D_6]-DMSO)	1614

6.3. Versuch der Synthese des 2.4.6-Tris-dimethylamino-pyridins

Orientierende Versuche, aus 158 mit Dimethylacetamidacetal 142 ein 2-Aza-pentamethiniumsalz analog 181d herzustellen, blieben erfolglos. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen zeigte es sich, daß die Isolierung des Pentamethiniumsalzes für die weitere Umsetzung gar nicht notwendig ist.
Wenn man das Salz 158 mit einem Überschuß an 142 - in Gegenwart von Dimethylformamid, damit die Lösung homogen ist - zum Sieden erhitzt, wird ein mit Ether extrahierbares kristallines farbloses Produkt gewonnen, das sich an der Luft allmählich grünbräunlich verfärbt. Wie das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt (s. Tabelle 30), kann es sich jedoch nicht um das 2.4.6-Tris-dimethylamino-pyridin (192) handeln, von dem man für H-3 und H-5 ein Singulett erwartet. Eine Temperaturabhängigkeit der Spektren wird nicht beobachtet. Wie Elementaranalyse und Massenspektrum deutlich machen, kommt dem Produkt eine zu 192 isomere Struktur zu, nämlich 193, bei der die beiden Singuletts bei δ = 5.22 und 5.73 ppm erklärbar sind. Die Signale der Methylgruppen (Verhältnis 1:1) lassen sich kaum zuordnen.



Die Reaktion läßt sich so verstehen, daß aus 158 und 142 im ersten Schritt das Salz 191 gebildet wird, das sofort durch das auch als Base wirkende 142 deprotoniert und unter Aminabspaltung den Ring zu 192 schließt. Dieses nun lagert sich in das Iminopyridin 193 um.
Die Isomerisierung könnte jedoch auch schon auf der Stufe des Salzes 191 eintreten, das dann nach Deprotonierung und Ringschluß zu 193 weiterreagiert, d.h. das Tri-aminopyridin braucht nicht einmal intermediär gebildet zu werden. Eine ähnliche Reaktionsfolge wurde bei der Alkylierung von 2-Dimethylamino-lepidin (195) beobachtet[154]. Während Erhitzen unter Rückfluß mit Methyliodid zur Quartärsalzbildung am exocyclischen Stickstoff führt (Bildung von 196), wird beim Erhitzen auf 100°C im Bombenrohr der Ringstickstoff methyliert, wobei 196a entsteht. Unter den zuletzt genannten Bedingungen wird auch 196 in 196a übergeführt.



Das Methylierungsprodukt von 193 sollte dem entsprechen, das man bei der Methylierung von 192 erwarten würde. 193 läßt sich mit Methyliodid in Aceton/Ether methylieren. Das Singulett für die Ringprotonen im ^{1}H-NMR-Spektrum des Produkts weist auf die Struktur 194 hin (spektrale Daten s. Tabelle 30). 194 zersetzt sich beim Umkristallisieren teilweise; es wurde deshalb nicht analysenrein erhalten.
Versuche, durch Umsetzung von 161a mit 142 zum ebenfalls nicht

bekannten 2.4-Bis-dimethylamino-pyridin zu gelangen, schlugen fehl. Nach Hochvakuum-Destillation war im Destillat kein definiertes Produkt nachweisbar.

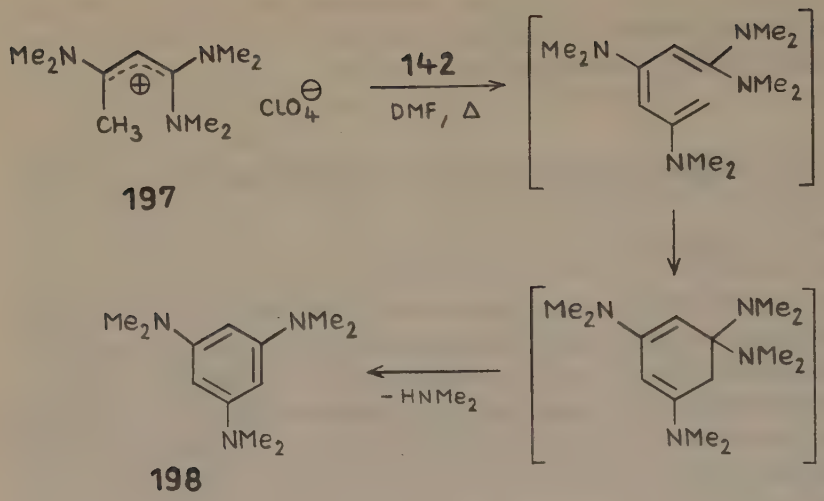
6.4. Synthesen des 1.3.5-Tris-dimethylamino-benzols (198)

6.4.1. Allgemeines

Obwohl die versuchte Synthese des Triamino-pyridins ein Isomeres geliefert hatte, war doch die Brauchbarkeit der Methode offensichtlich, zumal sich auch die Aufarbeitung problemlos gestaltete. Die vorangehend beschriebenen Ergebnisse forderten zur Ausdehnung der Untersuchungen auf 1.3.5-Triamino-benzole auf.
Bei der von F.Effenberger und R.Niess[155] mitgeteilten Synthese von 1.3.5-Tris-dialkylamino-benzolen wird Phloroglucin mit sekundären Aminen im Autoklaven erhitzt, wobei je nach Reaktionstemperatur und eingesetztem Amin neben dem 3.5-Diamino-phenol das Triamino-benzol in verschiedenen Ausbeuteverhältnissen entsteht. Angesichts des Interesses, das die letztgenannten Verbindungen gefunden haben (vgl.[156]), ist ein einfaches und ergiebiges Verfahren zu ihrer Herstellung wünschenswert.

6.4.2. Herstellung des Triamino-benzols 198

Erhitzt man das Vinamidiniumsalz 197, hergestellt analog einem bekannten Verfahren[157] aus 88b und 160b (2:1), mit einem großen Überschuß an 142 unter Zugabe von Dimethylformamid zum Sieden, so wird das Triamino-benzol 198 in quantitativer Ausbeute erhalten.
198 gibt sich durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum zu erkennen, das zwei Singuletts bei δ = 2.94 und 5.67 ppm im Verhältnis 6:1 aufweist.



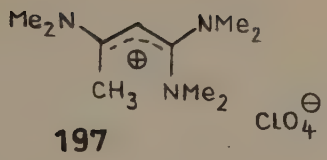
197

198

Einen weiteren Fortschritt bedeutet die Synthese von 198 in einer "Eintopfreaktion", die mit 77% Ausbeute abläuft. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß die Isolierung des Salzes 197 nicht erforderlich ist, wurde folgendermaßen verfahren: 160b und jeweils ein Überschuß von 88b und 142 werden in Dimethylformamid zum Sieden erhitzt. Aus dem Reaktionsrückstand läßt sich 198 herausdestillieren.

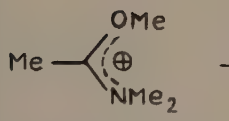
Ein überraschendes Ergebnis war, daß 198 auch beim Rückflußerhitzen von 142 allein mit einer katalytischen Menge Lewis-Säure, z.B. mit Borfluorid-etherat, entsteht. Die Ausbeute ist hierbei mit 15% allerdings mäßig.

In der folgenden Übersicht sind die zu 198 führenden Wege zusammengefaßt:

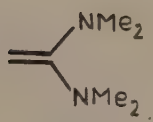


197

+ 142 $\xrightarrow[\Delta]{DMF}$

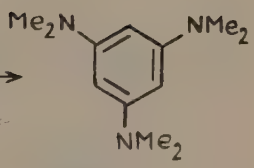


160b



88b

+ 142 $\xrightarrow[\Delta]{DMF}$



198

142 $\xrightarrow[\Delta]{[BF_3 \cdot OMe_2]}$ 198

C) Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

^{1}H-Kernresonanzspektrometer EM 360 und A 60 (Hersteller Varian) (alle Kernresonanzspektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen)

IR-Spektralphotometer Modell 125 und Modell 157 (Routinemessungen) (Hersteller Perkin Elmer)

Selbstregistrierendes UV-Spektrometer DMR 10 (Hersteller Zeiss)

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)

Säulenchromatographie: "Kieselgel zur Säulenchromatographie, Korngröße 63-200 µm" der Firma Woelm

Säule A: Länge 50 cm, Durchmesser 2 cm, Füllhöhe 30 cm
Säule B: Länge 80 cm, Durchmesser 3.5 cm, Füllhöhe 60 cm

Dünnschichtchromatographie: DC-Alurolle, Kieselgel 60 F 254 der Firma Merck

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften[158-160].

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

1) 2-Cyano-3-(N.N-dimethyl-dithiocarbamoyl)-acrylsäuremethylester (51a)

Zu 1.46 g (10 mmol) 50a in 15 ml wasserfreiem DMF wurden unter Eiskühlung 1.43 g (10 mmol) 49 gegeben. Die Suspension wurde nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. noch 13 h lang gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Wasser wurde die Mischung zweimal mit je 30 ml eines Gemisches aus Benzol/Petrolether (4:1) ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden dann mit jeweils 50 ml Wasser, 5proz. Kaliumhydroxid-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. verblieb ein fast farbloses Pulver.
Ausb. 1.16 g (50%); leicht gelbliche verfilzte Nädelchen (aus Pentan/Benzol), Schmp. 127-128°C (Zers.).

$C_8H_{10}N_2O_2S_2$	Ber.	C 41.72	H 4.38	N 12.16	S 27.84
(230.3)	Gef.	C 42.01	H 4.64	N 12.12	S 27.75

2) S-(2.2-Dicyanoethenyl)-N.N-dimethyl-dithiocarbaminat (51b)

Wie unter 1) aus 1.13 g (10 mmol) 50b und 1.43 g (10 mmol) 49. Ausb. 1.05 g (53%); farblose verfilzte Nädelchen (aus Pentan/Benzol), Schmp. 129-131°C (Zers.).

$C_7H_7N_3S_2$	Ber.	C 42.62	H 3.58	N 21.30	S 32.51
(197.3)	Gef.	C 43.03	H 3.71	N 21.40	S 32.54

3) 5H-Dibenzo[a.d]cyclohepten-5-spiro-4'-(2'-dicyanomethylen)-1'.3'-dithietan (61)

Zu 2.61 g (10 mmol) 60 in 40 ml wasserfreiem Acetonitril wurden bei -20°C 1.86 g (10 mmol) 59 gegeben. Die Suspension, die sich allmählich tiefgelb färbte, wurde bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Das ausgefallene Natriumchlorid wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abgefrittet, und das Filtrat i.Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde in wenig Methylenchlorid aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt (Säule B, Kieselgel, Benzol/Chloroform 1:2).

Ausb. 0.60 g (18%); gelbliche kleine Prismen (aus Benzol/Petrolether), Schmp. 230-233°C (Zers.).

$C_{19}H_{10}N_2S_2$	Ber.	C 69.06	H 3.05	N 8.48	S 19.41
(330.4)	Gef.	C 68.99	H 3.05	N 8.47	S 19.42

4) Thioxanthen-9-spiro-4'-(2'-dicyanomethylen)-1'.3'-dithietan (63)

Zu 2.67 g (10 mmol) 62 in 50 ml wasserfreiem Acetonitril wurden bei -45°C 1.86 g 59 gegeben. Nachdem die Mischung langsam auf Raumtemp. gekommen war, wurde noch 5 h weitergerührt. Nach Abfritten des Natriumchlorids wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand in einem Gemisch aus Ether/Methylenchlorid (ca. 3:1) aufgenommen. Einengen des Extrakts i.Vak. erbrachte einen gelben kristallinen Rückstand, der aus Methylenchlorid/Pentan umgefällt wurde.
Ausb. 0.61 g (18%); gelbliche kleine Spieße, Zers.-P. 135-138°C.

$C_{17}H_8N_2S_3$ (336.5) Das Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden, da es sich beim Umkristallisieren zersetzte.
MS (70eV): m/e = 336 (1%, M^+), 228 (100%, $M^+ - C_4N_2S$)

5) 2.2-Di-n-butyl-4-dicyanomethylen-1.3.2-dithiastannetan (65)

Analog Lit.[39] für 67 aus 30.4 g (0.1 mol) Dibutylzinndichlorid und 18.6 g (0.1 mol) 59.
Ausb. 34.2 g (92%); leicht gelbliches Granulat, Schmp. 252-255°C (Zers.) (Lit.[38] Schmp. 253-254°C).

$C_{12}H_{18}N_2S_2Sn$	Ber.	C 38.62	H 4.86	N 7.51	S 17.19
(373.1)	Gef.	C 38.66	H 4.90	N 7.31	S 16.79

IR (KBr): 2208, 1395 cm^{-1}

6) 61 aus 65 und 60

2.61 g (10 mmol) 60 und 3.73 g (10 mmol) fein zerriebenes 65 wurden in 25 ml wasserfreiem THF bei Raumtemp. 16 h gerührt.

Die tiefrote Lösung wurde i.Vak. eingeengt und der ölige Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Säule B).
1. Fraktion (Benzol): Dibutylzinndichlorid,
2. Fraktion (Chloroform): 61.
Ausb. 2.12 g (64%); gelbliche winzige Prismen (aus Chloroform/Petrolether), Schmp. 232-234°C (Zers.).
IR- und ^{1}H-NMR-Spektrum zeigten Identität mit dem unter 3) gewonnenen Produkt.

7) 63 aus 65 und 62

Wie unter 6) aus 0.80 g (3 mmol) 62 und 1.12 g (3 mmol) 59.
Reaktionsdauer: 3 h. SC (Säule A):
1. Fraktion (Benzol): Dibutylzinndichlorid
2. Fraktion (Chloroform/Benzol): 63, nach Entfernen der Lösungsmittel i.Vak. wurde der dunkelgelbe Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und das Produkt mit Pentan ausgefällt.
Ausb. (roh) 0.49 g (49%); gelbliche Kriställchen.
Das IR-Spektrum wies die Identität mit dem unter 4) hergestellten Produkt aus.

8) 2-Dicyanomethylen-1.3-dithietan-4-spiro-3'-(1'.2'-diphenyl)-cyclopropen (69a)

2.61 g (10 mmol) 68a in 25 ml wasserfreiem THF wurden bei -30°C unter Rühren zu 3.73 g (10 mmol) 65 in 50 ml wasserfreiem THF langsam zugetropft. Die Mischung wurde bei -5° bis -10°C noch 3 h weitergerührt, dann 24 h im Tiefkühlschrank (ca. -10°C) aufbewahrt. Die Lösung wurde (ohne Wasserbad) i.Vak. eingedampft, wobei ein öliger hellbrauner Rückstand verblieb, der zur Befreiung vom Öl kurzzeitig auf einer Tonplatte abgepreßt wurde. Der Rückstand war auch durch Waschen mit Ether/Pentan (1:1) zu reinigen. Analysenreines Material wurde beim Waschen mit Ether aus der bei ca. -10°C aufbewahrten Mutterlauge erhalten.
Ausb. 1.8 g (55%); gelbliche winzige Prismen, Schmp. 124-125°C (Zers.).

$C_{19}H_{10}N_2S_2$	Ber.	C 69.06	H 3.05	N 8.48	S 19.41
(330.4)	Gef.	C 69.10	H 3.20	N 8.34	S 19.12

9) 2-Dicyanomethylen-1.3-dithietan-4-spiro-3'-(1',2'-di-tert-butyl)-cyclopropen (69b)

4.42 g (20 mmol) 68b in 30 ml wasserfreiem THF wurden bei Raumtemp. zu 7.46 g (20 mmol) 65 in 90 ml THF zugetropft, die Lösung danach noch 1 h gerührt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak., ohne zu erwärmen, abgezogen. Als noch ca. 15 ml Lösung vorhanden waren, wurden ca. 15 ml Ether zugesetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen. Die Mutterlauge wurde erneut bis auf ca. 15 ml eingeengt, gekühlt und mit Ether versetzt, wobei weiteres Material anfiel.
Ausb. 2.3 g (40%); gelbliche winzige Prismen (aus Benzol/Petrolether), Schmp. 167-170°C (Zers.).

$C_{15}H_{18}N_2S_2$	Ber.	C 62.03	H 6.25	N 9.64	S 22.08
(290.5)	Gef.	C 62.40	H 6.43	N 9.33	S 22.21

10) Fluoren-9-spiro-4'-(2'-dicyanomethylen)-1'.3'dithietan (71)

1.87 g (5 mmol) 59 und 1.18 g (5 mmol) 70 wurden in 50 ml wasserfreiem THF 15 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde i.Vak. eingeengt, und der Rückstand chromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, Säule A, Cyclohexan/Toluol 1:1).
1. Fraktion: Dibutylzinndichlorid,
2. Fraktion: 73, 0.09 g (8%), laut IR-Spektrum identisch mit der in Lit.[40] beschriebenen Substanz,
3. Fraktion: 71.
Ausb. 0.12 g (8%); fast farblose verfilzte Nädelchen (aus Chloroform/Hexan), Schmp. 200-201°C.

$C_{17}H_8N_2S_2$	Ber.	C 67.08	H 2.65	N 9.20	S 21.07
(304.4)	Gef.	C 67.32	H 2.75	N 9.03	S 20.90

11) Dibenzo-thiotropon (75) aus 60 und 67

Zu 1.31 g (5 mmol) 60 in 20 ml wasserfreiem THF wurden bei Raumtemp. 1.75 g (5 mmol) 67 unter Rühren zugegeben, wobei sich die Mischung rasch schwarzgrün verfärbte. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Das IR-Spektrum des Rückstands zeigte Banden bei 2160 und 2025 cm^{-1}. Der Rückstand wurde mit trockenem Hexan digeriert, das dekantiert wurde. Der hierbei erhaltene Rückstand wurde mit einer Mischung aus trockenem Essigester und Hexan aufgerührt und unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert. Das Filtrat wurde i.Vak. eingedampft, der ölig-kristalline Rückstand bei 120-130°C/0.01 mbar sublimiert.
Ausb. 0.08 g (7%); dunkelgrüne Nädelchen, Schmp. 111-113°C (Lit.[42] 112-114°C).

12) 9-Cyanimino-fluoren (78)

1.18 g (5 mmol) 70 und 1.75 g (5 mmol) 67 wurden in 20 ml wasserfreiem THF 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde ein braungrünliches Öl erhalten, das säulenchromatographisch aufgearbeitet wurde (Kieselgel, Säule A).
1. Fraktion (Benzol): Dibutylzinndichlorid,
2. Fraktion (Chloroform): dunkelgelbes Öl, das nach kurzer Zeit kristallisierte, weiter gereinigt durch Abpressen auf einer Tonplatte.
Ausb. 0.30 g (18%); hellorange Nädelchen (aus Cyclohexan), Schmp. 137-138°C.

$C_{14}H_8N_2$	Ber.	C 82.33	H 3.95	N 13.72
(204.2)	Gef.	C 82.31	H 3.92	N 13.70

13) 4-Dicyanomethylen-1.3-dithietan-2-dimethyliminium-perchlorat (80)

Zu einer auf -70°C gekühlten Suspension von 0.49 g (3 mmol) 79 in 20 ml wasserfreiem THF wurden in kleinen Anteilen 1.12 g (3 mmol) 65 zugegeben, und die Mischung noch 1 h bei dieser

Temperatur gerührt. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemp. wurde eine rote Lösung erhalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand mit einer Mischung aus wasserfreiem Acetonitril/Methylenchlorid (ca. 1:1) und dann mit 0.37 g (3 mmol) wasserfreiem Natriumperchlorat versetzt, wobei kräftig gerührt wurde. Das ausgefallene Natriumchlorid wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert. Zum Filtrat wurde wasserfreier Ether zugegeben, wobei ein kristalliner Niederschlag entstand, der abgefrittet und mit Ether gewaschen wurde. Das Produkt konnte durch Umfällen aus Acetonitril/Ether nicht analysenrein erhalten werden.
Ausb. 0.10 g (12%); hellbräunliche Kriställchen, Schmp. 159-161°C (Zers.), beim schnellen Aufheizen explodierte das Produkt.

$C_7H_6ClN_3O_4S_2$
(295.7)

14) 2-Dicyanomethylen-6-dimethylamino-1.3-dithia-5-cyclohexen-4-dimethyliminium-perchlorat (82)

Wie unter 13) aus 1.12 g (3 mmol) 65 und 0.69 g (3 mmol) 81 bei -65°C.
Ausb. 0.29 g (26%); gelbe Nädelchen (aus Acetonitril/Ether), Schmp. 238-239°C (Zers.).

$C_{11}H_{13}ClN_4O_4S_2$	Ber.	C 36.21	H 3.59	N 15.36	S 17.58
(364.8)	Gef.	C 35.04	H 3.54	N 15.29	S —

Der zu niedrige C-Wert war durch Explosion bei der CH-Analyse bedingt. (S wird bei Perchloraten nicht bestimmt.)

15) 8a.1.2.3-Tetrahydro-2-dicyanomethylen-1.3-dithia-azulen (84)

Zu 0.81 g (5 mmol) 83 in 25 ml wasserfreiem Acetonitril wurden bei -45°C 0.93 g (5 mmol) 59 langsam zugegeben. Nachdem die Mischung auf Raumtemp. gekommen war, wurde noch 3 h weitergerührt. Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Natriumchlorid, das mit Chloroform gewaschen wurde, wurde das Filtrat i.Vak. eingeengt, wobei ein pulveriger Rückstand verblieb.
Ausb. 0.25 g (22%); hellgelbliche Nädelchen (aus Benzol),

Schmp. 176-177°C.

$C_{11}H_6N_2S_2$	Ber.	C 57.37	H 2.63	N 12.16	S 27.84
(230.3)	Gef.	C 57.34	H 2.60	N 11.93	S 27.80

16) 84 aus 83 und 65

0.81 g (5 mmol) 83 und 1.87 g (5 mmol) 65 wurden in 20 ml wasserfreiem THF bei 0°C 1 h gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde durch Zugabe von Benzol unter kräftigem Rühren von anhaftendem Öl befreit, abgesaugt und mit Benzol und Ether nachgewaschen.
Ausb. 0.46 g (40%); feine gelbliche Nädelchen.
Das IR- und ^{1}H-NMR-Spektrum waren mit den Spektren des unter 15) gewonnenen Produkts identisch.

17) 61 und Triphenylphosphin

0.33 g (1 mmol) 61 und 1.08 (4 mmol) Triphenylphosphin wurden 1 h auf 110-120°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit Ether aufgeschlämmt. Das IR-Spektrum des nicht gelösten Anteils zeigte 61.

18) 1.1-Dicyano-2-(5H-dibenzo[a.d]cycloheptenyliden)-2-(tri-n-butylphosphonio)-ethanid (94)

Zu 0.99 g (3 mmol) 61 in 20 ml wasserfreiem Benzol wurden unter Kühlung mit Leitungswasser 1.82 g ≙ 2.22 ml (9 mmol) 90 in 10 ml Benzol während 20 min zugetropft. Hierbei entstand eine schwarzgrüne Lösung, die bei Raumtemp. noch 6 h gerührt wurde. Nach Zugabe von 30 ml wasserfreiem Ether wurde die Mischung 3 d im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Ether nachgewaschen und i.Hochvak. getrocknet. Das so erhaltene Produkt war analysenrein. Die Mutterlauge wurde i.Vak. eingeengt, erneut mit Ether versetzt und gekühlt, wobei weiteres Material resultierte.
Ausb. 0.39 g (28%); gelbe kleine Nädelchen, Schmp. 192°C (Zers.).

$C_{31}H_{37}N_2P$	Ber.	C 79.45	H 7.96	N 5.98
(468.6)	Gef.	C 79.34	H 7.89	N 6.24

19) 94 und Methyliodid

0.26 g (0.6 mmol) 94 und 0.43 g = 0.19 ml (3 mmol) Methyliodid wurden in 5 ml wasserfreiem Aceton 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i.Vak. zeigte das IR-Spektrum des Rückstands Ausgangsprodukt.

20) Tri-n-butyl-[2-cyano-1-(5H-dibenzo[a.d]cycloheptenyliden)-2-ethylcarbamoyl]-ethylphosphonium-tetrafluoroborat (96)

Zu 0.23 g (0.5 mmol) 94 in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 0.10 g Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 5 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. zugetropft. Es wurde 1 h lang gerührt, wobei sich die Lösung von orange nach hellgelb entfärbte. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein grünlichgelber kristalliner Rückstand, dessen IR-Spektrum, das sofort nach der Isolierung aufgenommen wurde, eine Bande bei 2080 cm^{-1} zeigte. Das Produkt wurde mehrmals mit Ether gewaschen und i.Hochvak. getrocknet.
Ausb. 0.21 g (70%); gelbliche Blättchen, Zers.P. > 90°C.

$C_{33}H_{44}BF_4N_2OP$	Ber.	C 65.79	H 7.36	N 4.65
(602.5)	Gef.	C 64.98	H 7.59	N 4.60

Der C-Wert war wegen Borcarbid-Bildung zu niedrig.

21) 1.3-Dithia-6-dicyanomethylen-4-diethylamino-5-methyl-4-cyclohexen-2-spiro-5'-5'H-dibenzo[a.d]cyclohepten (98)

Zu 0.33 g (1 mmol) 61 in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei -30°C 0.11 g (1 mmol) 11 in 5 ml Methylenchlorid zugetropft. Bei langsamem Erwärmen innerhalb von 2 h auf Raumtemp. verfärbte sich die Lösung tiefgelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. verblieb ein dunkelgelber kristalliner Rückstand, der mit Ether gewaschen wurde. Einengen der Mutter-

lauge lieferte weiteres Produkt.
Ausb. 0.40 g (82%); goldgelbe Rhomben (aus Ether/Petrolether), Schmp. 162-165°C (Zers.).

$C_{26}H_{23}N_3S_2$	Ber.	C 70.71	H 5.25	N 9.51	S 14.52
(441.6)	Gef.	C 70.50	H 5.34	N 9.39	S 14.88

MS (70 eV): m/e = 441 (6%, M^+), 330 (6%, $M^+ - C_7H_{13}N$), 222 (100%, $M^+ - C_4H_{13}N_3S$), 219 (39%, $M^+ - C_{15}H_{10}S$), 178 (46%, $M^+ - C_5H_{13}N_3S_2$)

22) 1.3-Dithia-2-dicyanomethylen-4-diethylamino-5-methyl-4-cyclohexen-6-spiro-3'-(1'.2'-di-tert-butyl)-cyclopropen (100)

Zu 0.58 g (2 mmol) 69b in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei -65°C 0.22 g (2 mmol) 11 in 10 ml Methylenchlorid zugetropft. Die Lösung wurde dann noch 1 h lang bei -50 bis -55°C weitergerührt, dann allmählich auf Raumtemp. erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. blieb ein rotes Öl zurück, das säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel, Säule A, Chloroform). Das erhaltene Öl kristallisierte nach Anreiben mit Hexan. Ausb. 0.58 g (72%); hellorange verwachsene Prismen (aus Hexan/Ether), Schmp. 120-123°C (Zers.).

$C_{22}H_{31}N_3S_2$	Ber.	C 65.79	H 7.78	N 10.46	S 15.79
(401.6)	Gef.	C 65.72	H 7.86	N 10.40	S 15.93

MS (70 eV): m/e = 401 (24%, M^+), 368 (53%, $M^+ - SH$), 293 (40%, $M^+ - C_4N_2S$), 278 (38%, $M^+ - C_5H_3N_2S$), 236 (100%, $M^+ - C_8H_9N_2S$)

23) 1.1-Bis-(methylthio)-4-phenyl-1.3-butadien-2-carbonsäuremethylester (102)

Zu 1.76 g (10 mmol) 101/101a in 20 ml wasserfreiem Toluol wurden 0.48 g (20mmol) Natriumhydrid, 1.2 g (15.8 mmol) Schwefelkohlenstoff und 4.5 g (31.7 mmol) Methyliodid gegeben. Nach Zugabe von 2 ml trockenem Dimethylacetamid, wobei sofort heftige Gasentwicklung einsetzte, wurde die Mischung 2 h lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 8 g Eis und 40 ml Wasser versetzt, die organische

Phase abgetrennt, und die wäßrige Phase einmal mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 170-180°C/ 0.01 mbar ging ein oranges Öl über, das in der Vorlage allmählich durchkristallisierte.
Ausb. 2.09 g (75%); farblose Plättchen (aus Hexan), Schmp. 71-72°C.

$C_{14}H_{16}O_2S_2$	Ber.	C 59.97	H 5.75	S 22.87
(280.4)	Gef.	C 60.07	H 5.89	S 22.64

MS (70 eV): m/e = 280 (100%, M^+), 265 (99%, $M^+ - CH_3$), 233 (95%, $M^+ - CH_3S$), 206 (39%, $M^+ - C_2H_6O_2$), 174 (48%, $M^+ - C_2H_6O_2S$), 115 (49%, C_9H_7)

24) 1-Dimethylamino-4-phenyl-1.3-butadien-2-carbonsäuremethylester (104)

2.64 g (15 mmol) 101/101a wurden mit 2.18 g (15 mmol) 103 4 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Einengen der Mischung i.Vak. wurde das zurückgebliebene Öl im Kugelrohr destilliert.
Ausb. 2.45 g (71%); gelbes Öl, Sdp. 250°/0.01 mbar.

$C_{14}H_{17}NO_2$	Ber.	C 72.70	H 7.41	N 6.06
(231.3)	Gef.	C 72.64	H 7.52	N 6.19

25) Diphenyl-2.3.5-tricarbonsäuretrimethylester (109)

0.69 g (3 mmol) 104 und 0.85 g (6 mmol) 105 wurden in 15 ml wasserfreiem Acetonitril 4 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen und an Kieselgel (Säule A) chromatographiert.
1. Fraktion (Chloroform): zähes gelbliches Öl, das nach Anreiben mit Hexan kristallisierte: 109,
2. Fraktion (Methylenchlorid): im wesentlichen Dimethylaminomaleinester.
Ausb. 0.54 g (51%); farblose sternförmig verwachsene kleine Säulen (aus Chloroform/Hexan), Schmp. 79-80°C.

$C_{18}H_{16}O_6$	Ber.	C 65.85	H 4.91
(328.3)	Gef.	C 65.87	H 4.93

26) 4-Methoxycarbonyl-6-phenyl-phthalsäureanhydrid (110)

0.33 g (1 mmol) 109 wurden unter Schütteln in 2 ml konz. Schwefelsäure fast vollständig gelöst und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Versetzen mit verd. Schwefelsäure und Wasser fiel ein gelblicher Niederschlag an, der mit Wasser nachgewaschen und i.Vak. getrocknet wurde.
Ausb. 0.27 g (96%); farblose Nädelchen (aus Cyclohexan), Schmp. 189-191°C.

$C_{16}H_{10}O_5$	Ber.	C 68.09	H 3.57
(282.3)	Gef.	C 68.00	H 3.91

27) Allgemeine Vorschrift für die "in situ" erzeugten Butadiene

Die Apparatur wurde zunächst zwei- bis dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Die Lösungsmittel, THF und HMPT, waren unter Stickstoff destilliert. Im Lösungsmittel wurde Natriumhydrid vorgelegt, das Cyaninsalz portionsweise zugegeben. Es wurde solange gerührt, bis die Gasentwicklung beendet war, dann wurde der Reaktionspartner zugefügt.

28) 4-Dimethylamino-phthalsäuredimethylester (116a)

0.12 g (5 mmol) NaH und 1.20 g (5 mmol) 111a in 50 ml THF und 10 ml HMPT bei Raumtemp. wie unter 27) beschrieben. Die Mischung wurde auf -60°C gekühlt, und 1.42 g (10 mmol) 105 wurden zugegeben. Die dunkle Lösung wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und weiter über Nacht gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde dreimal mit Toluol ausgeschüttelt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene ölige Rückstand wurde chromatographiert (Kieselgel, Säule A, Toluol/Chloroform 1:1).
1. Fraktion: fast farbloses Öl: 116a,

2. Fraktion: Dimethylaminomaleinester.
Die 1. Fraktion wurde bei 180°C /0.01 mbar im Kugelrohr destilliert, in der Vorlage Kristallisation.
Ausb. 0.51 g (43%); farblose Blättchen (aus Ether/Pentan), Schmp. 58-59°C (Lit.[96] 59°C).
Das ^{1}H-NMR-Spektrum (s. Tab. 11) war mit dem in Lit.[96] beschriebenen identisch.

29) 5-Dimethylamino-diphenyl-2.3-dicarbonsäuredimethylester (116b)

Wie unter 28) aus 0.072 g (3 mmol) NaH, 0.95 g (3 mmol) 111b und 0.85 g (6 mmol) 105 in 50 ml THF. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Der Rückstand der organischen Phase wurde chromatographiert (Kieselgel, Säule A, Chloroform): hellgelbes Öl, Destillation im Kugelrohr, Sdp. 230°C/ 0.01 mbar, in der Vorlage Kristallisation.
Ausb. 0.45 g (48%); farblose feine Nädelchen (aus Cyclohexan), Schmp. 89-90°C.

$C_{18}H_{19}NO_4$	Ber.	C 69.00	H 6.11	N 4.47
(313.4)	Gef.	C 69.31	H 6.39	N 4.50

30) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung der 1-Methyl-2-alkoxycarbonyl-vinamidinium-perchlorate 121

Zu einer Suspension von 118 (kleiner Überschuß) in wasserfreiem Methylenchlorid (für 0.15 mol 118 200-250 ml) wurde unter Eiskühlung der ß-Dialkylamino-crotonsäureester 120 zugetropft. Die hierbei erhaltenen klaren tiefgelben Lösungen wurden langsam auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht weitergerührt. Nach Zugabe von gesättigter wäßriger Natriumperchlorat-Lösung wurde kräftig durchmischt, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und i.Hochvak. eingeengt. Das verbliebene zähe Öl wurde mit iso-Propanol/Essigester/Ether oder Methanol/Essigester/ Ether zur Kristallisation gebracht.

31) 3-Dimethylamino-2-ethoxycarbonyl-2-buten-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (121a)

Wie unter 30) aus 20.4 g (0.13 mol) 120a und 18.5 g (0.145 mol) 118 in 250 ml Methylenchlorid.
Ausb. 33.0 g (71%); gelbliche Nädelchen (aus iso-Propanol/Ether), Schmp. 72-73°C.

$C_{11}H_{21}ClN_2O_6$	Ber.	C 42.24	H 6.77	N 8.96
(312.8)	Gef.	C 42.07	H 6.78	N 8.77

32) 3-Dimethylamino-2-methoxycarbonyl-2-buten-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (121b)

Wie unter 30) aus 14.3 g (0.10 mol) 120b und 14.1 g (0.11 mol) 118 in 150 ml Methylenchlorid.
Ausb. 16.0 g (64%); gelbliche verfilzte Nädelchen (aus Methanol/Essigester/Ether), Schmp. 93-95°C.

$C_{10}H_{19}ClN_2O_6$	Ber.	C 40.21	H 6.41	N 9.38
(298.7)	Gef.	C 40.31	H 6.43	N 9.12

33) 2-Ethoxycarbonyl-3-piperidino-2-buten-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (121c)

Wie unter 30) aus 19.3 g (0.10 mol) 120c und 14.1 g (0.11 mol) 118 in 150 ml Methylenchlorid.
Ausb. 22.2 g (63%); gelbliche Nädelchen (aus iso-Propanol/Essigester), Schmp. 95-97°C.

$C_{14}H_{25}ClN_2O_6$	Ber.	C 47.66	H 7.14	N 7.94
(352.8)	Gef.	C 47.68	H 6.91	N 7.98

34) 2-Ethoxycarbonyl-3-morpholino-2-buten-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (121d)

Wie unter 30) aus 19.5 g (0.10 mol) 120d und 15.5 g (0.12 mol) 118 in 150 ml Methylenchlorid.

Ausb. 24.5 g (69%); hellgelbe Nadeln (aus iso-Propanol), Schmp. 107-108°C.

$C_{13}H_{23}ClN_2O_7$	Ber.	C 44.01	H 6.54	N 7.90
(354.8)	Gef.	C 43.99	H 6.54	N 7.81

35) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen der Butadiene 122 mit 105

Vorschrift 27) wurde entsprechend angewandt. NaH wurde in 25 ml THF vorgelegt und 121 bei Raumtemp. unter Rühren zugegeben. Nach 20-30 min war die Gasentwicklung beendet, die Mischung wurde auf -70°C abgekühlt und 105 zugegeben. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wurde noch über Nacht gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der braunschwarze Rückstand mit Wasser versetzt und mehrmals mit Toluol ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde einmal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde an Kieselgel (Säule A) chromatographiert.

36) 5-Dimethylamino-benzol-1.2.4-tricarbonsäure-4-ethylester-1.2-dimethylester (125a)

Wie unter 35) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.56 g (5 mmol) 121a und 0.71 g (5 mmol) 105. SC (Chloroform):
1. Fraktion: gelbes Öl,
2. Fraktion: Dimethylaminomaleinester.
Die 1. Fraktion wurde im Kugelrohr bei 160-170°C/0.01 mbar destilliert: hellgelbes Öl, das langsam kristallisierte.
Ausb. 0.76 g (49%); gelbliche Nädelchen (aus Hexan/Pentan), Schmp. 70-72°C.

$C_{15}H_{19}NO_6$	Ber.	C 58.25	H 6.19	N 4.53
(309.3)	Gef.	C 58.48	H 6.23	N 4.69

37) 5-Dimethylamino-benzol-1.2.4-tricarbonsäuretrimethylester (125b)

Wie unter 35) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.49 g (5 mmol) 121b und 0.71 g (5 mmol) 105. SC :
1. Fraktion (Chloroform): gelbes Öl,
2. Fraktion (Chloroform/Methylenchlorid): 125b und Dimethylaminomaleinester, Kugelrohrdestillation: 1. Fraktion: Dimethylaminomaleinester, 2. Fraktion: Sdp. 180°C/0.01 mbar, blaßgelbes Öl, kristallisierte nach Zugabe von Hexan.
Ausb. 0.71 g (48%); gelbliche kleine verwachsene Prismen (aus Hexan/Petrolether), Schmp. 88-90°C (Lit.[96] 79-81°C).

$C_{14}H_{17}NO_6$ (295.3) Ber. C 56.94 H 5.80 N 4.74
Gef. C 57.15 H 5.93 N 4.85

Das ^{1}H-NMR-Spektrum war mit dem in Lit.[96] beschriebenen identisch.

38) 5-Piperidino-benzol-1.2.4-tricarbonsäure-4-ethylester-1.2-dimethylester(125c) und 3-Piperidino-benzol-1.2.4-tricarbonsäure-4-ethylester-1.2-dimethylester (127c)

Wie unter 35) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.76 g (5 mmol) 121c und 0.71 g (5 mmol) 105. SC :
1. Fraktion (Chloroform): gelbes Öl: 125c,
2. Fraktion (Methylenchlorid): Dimethylaminomaleinester,
3. Fraktion (Toluol/Essigester 1:1): dunkeloranges Öl: 127c.
Kugelrohrdestillation der 1. Fraktion.
Ausb. 0.65 g (37%); blaßgelbes Öl, Sdp. 250°C/0.01 mbar.

$C_{18}H_{23}NO_6$ (349.4) Ber. C 61.88 H 6.64 N 4.01
Gef. C 61.64 H 6.67 N 3.81

Kugelrohrdestillation der 3. Fraktion: bei 230-250°C/0.01 mbar ging ein oranges Öl über.
Ausb. 0.21 g (12%); gelbliche Täfelchen (aus Petrolether/Toluol) Schmp. 57-59°C.

Gef. C 61.37 H 6.61 N 4.04

39) 5-Morpholino-benzol-1.2.4-tricarbonsäure-4-ethylester-1.2-dimethylester (125d) und 3-Morpholino-benzol-1.2.4-tricarbonsäure-4-ethylester-1.2-dimethylester (127d)

Wie unter 35) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.77 g (5 mmol) 121d und 0.71 g (5 mmol) 105. SC :
1. Fraktion (Methylenchlorid): Dimethylaminomaleinester,
2. Fraktion : gelbes Öl, das kristallisierte: 125d
Ausb. 0.47 g (27%); blaßgelbe Kuben (aus Hexan/Toluol), Schmp. 81-83°C.

$C_{17}H_{21}NO_7$ (351.4) Ber. C 58.11 H 6.02 N 3.99
Gef. C 58.04 H 6.03 N 4.18

3. Fraktion (Toluol/Essigester 1:1): dunkeloranges Öl: 127d, Kugelrohrdestillation bei 250°C/0.01 mbar, oranges Öl, zunächst keine Kristallisation, in wenig Toluol aufgenommen, mit Pentan gefällt.
Ausb. 0.31 g (18%); gelbliche Plättchen (aus Pentan/Toluol), Schmp. 105-106°C.

Gef. C 58.45 H 6.12 N 4.16

40) 125a und 5-Dimethylamino-benzol-1.2.3.4-tetracarbonsäure-4-ethylester-1.2.3-trimethylester (132a)

Wie unter 35) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.56 g (5 mmol) 121a und 1.42 g (10 mmol) 105. SC :
1. Fraktion (Chloroform): gelbes Öl: 125a,
2. Fraktion : Dimethylaminomaleinester und wenig 125a;
weitere Behandlung der 1. und 2. Fraktion vgl. 36) und 37).
Ausb. 0.35 g (23%) 125a.
3. Fraktion (Methylenchlorid): gelbe Kristalle: 132a,
4. Fraktion (Toluol/Essigester): gelbes Öl: 132a (Rest).
Ausb. 0.42 g (23%); gelbliche verfilzte Nädelchen (aus Chloroform/Petrolether), Schmp. 148°C.

$C_{17}H_{21}NO_8$ (367.4) Ber. C 55.58 H 5.76 N 3.82
Gef. C 55.60 H 5.64 N 4.10

41) 125b und 5-Dimethylamino-benzol-1.2.3.4-tetracarbonsäure-tetramethylester (132b)

Wie unter 35) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.49 g (5 mmol) 121b und 1.42 g (10 mmol) 105. SC :
1. und 2. Fraktion wie unter 37).
Ausb. 0.35 g (24%) 125b.
3. Fraktion (Methylenchlorid): gelbe Kristalle: 132b.
Ausb. 0.32 g (18%); fast farblose winzige Nädelchen (aus Essigester/Hexan), Schmp. 201-203°C (Lit.[96] 202-203°C).

$C_{16}H_{19}NO_8$	Ber.	C 54.39	H 5.42	N 3.96
(353.3)	Gef.	C 54.41	H 5.42	N 4.10

Das ^{1}H-NMR-Spektrum (s. Tab. 15) war identisch mit dem in Lit.[96] angegebenen.

42) 125c, 127c und 5-Piperidino-benzol-1.2.3.4-tetracarbonsäure-4-ethylester-1.2.3-trimethylester (132c)

Wie unter 35) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.76 g (5 mmol) 121c und 1.42 g (10 mmol) 105. SC :
1. Fraktion (Toluol): 125c,
2. Fraktion (Chloroform): 125c,
3. Fraktion : 125c und Dimethylaminomaleinester, getrennt durch fraktionierte Destillation im Kugelrohr, vgl. 38) und 37).
Ausb. 0.48 g (28%) 125c.
4. Fraktion (Methylenchlorid): Dimethylaminomaleiester,
5. Fraktion : gelbes Öl: Dimethylaminomaleinester und 132c,
6. Fraktion (Toluol/Essigester 1:1): oranges Öl, vgl. 38).
Ausb. 0.34 g (19%) 127c.
Die 5. Fraktion wurde im Kugelrohr fraktioniert destilliert:
1. Fraktion: Dimethylaminomaleinester, 2. Fraktion, Sdp. 200-210°C/0.01 mbar, in der Vorlage Kristallisation.
Ausb. 0.23 g (6%); gelbliche Täfelchen (aus Hexan/Pentan), Schmp 81-82°C.

$C_{20}H_{25}NO_8$	Ber.	C 58.96	H 6.18	N 3.44
(407.4)	Gef.	C 58.92	H 6.12	N 3.37

43) 125d und 127d

Wie unter 35) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.77 g (5 mmol) 121d und 1.42 g (10 mmol) 105. SC :
1. Fraktion (Methylenchlorid): Dimethylaminomaleinester,
2. Fraktion : oranges Öl: 125d, Kugelrohrdestillation bei 200-230°C/0.01 mbar, in der Vorlage Kristallisation, weitere Behandlung s. 39).
Ausb. 0.51 g (29%) 125d.
3. Fraktion (Toluol/Essigester 1:1): hellbraunes Öl, weitere Behandlung s. 39).
Ausb. 0.39 g (22%) 127d.

44) 4-Piperidino-1-phenyl-2-pyridon-5-carbonsäureethylester (136a)

Vgl. Vorschrift 27). Zu 0.12 g (5 mmol) NaH in 25 ml wasserfreiem THF wurden bei Raumtemp. 1.76 g (5 mmol) 121c gegeben. Nach ca. 30 min wurde auf -30°C gekühlt, und 1.19 g (10 mmol) 133a wurden zugefügt. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht weitergerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand mit Methylenchlorid und Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, Säule A).
1. Fraktion (Chloroform): N.N-Dimethyl-N'-phenylharnstoff,
2. Fraktion (Methylenchlorid): Öl, das allmählich kristallisierte: 136a,
3. Fraktion (Toluol/Essigester): Kristalle: 136a.
Ausb. 1.09 g (67%); farblose winzige Nädelchen (aus Essigester/Petrolether), Schmp. 149°C.

$C_{19}H_{22}N_2O_3$	Ber.	C 69.92	H 6.79	N 8.58
(326.4)	Gef.	C 69.91	H 6.70	N 8.69

45) 4-Morpholino-1-phenyl-2-pyridon-5-carbonsäureethylester (136b)

Wie unter 44) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.77 g (5 mmol) 121d und

1.19 g (10 mmol) 133a.
Ausb. 0.91 g (56%); farblose Blättchen aus Essigester/Hexan), Schmp. 136-138°C (Zers.).

$C_{18}H_{20}N_2O_4$	Ber.	C 65.84	H 6.14	N 8.53	
(328.4)	Gef.	C 65.80	H 6.27	N 8.64	

46) 4-Piperidino-1-phenyl-2-thiopyridon-5-carbonsäureethylester (136c)

Wie unter 44) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.76 g (5 mmol) 121c und 1.35 g (10 mmol) 133b. SC :
1. Fraktion (Toluol/Chloroform 1:1): N.N-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff,
2. Fraktion (Chloroform): gelbes Öl, das kristallisierte.
Ausb. 1.04 g (61%); gelbe kleine Spieße (aus Essigester/Petrolether), Schmp. 145-146°C (Zers.).

$C_{19}H_{22}N_2O_2S$	Ber.	C 66.64	H 6.48	N 8.18	S 9.36	
(342.5)	Gef.	C 66.59	H 6.57	N 7.91	S 9.20	

47) 4-Morpholino-1-phenyl-2-thiopyridon-5-carbonsäureethylester (136d)

Wie unter 44) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.77 g (5 mmol) 121d und 1.35 g (10 mmol) 133b. SC wie unter 46), weiteres Produkt aus der 3. Fraktion (Toluol/Essigester 1:1) (dunkelgelbes Öl, kristallisierte).
Ausb. 1.47 g (85%); hellgelbe feine Nädelchen (aus Essigester/Petrolether), Schmp. 161-163°C.

$C_{18}H_{20}N_2O_3S$	Ber.	C 62.77	H 5.85	N 8.13	S 9.31	
(344.4)	Gef.	C 63.07	H 5.93	N 7.83	S 9.28	

48) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die 2-Aza-1.3-butadiene 141a-e

Die Schiffschen Basen 140, die nach Lit.[130] hergestellt wurden (charakterisiert durch ihre ^{1}H-NMR-Spektren), wurden im Verhält

nis 1:1 mit 103 unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i.Vak. kristallisierte der Rückstand bzw. wurde durch Anreiben mit Petrolether oder Essigester zur Kristallisation gebracht.

49) 4-Dimethylamino-1-phenyl-2-aza-1.3-butadien-3-carbonsäuremethylester (141a)

Wie unter 48) aus 1.77 g (10 mmol) 140a und 1.47 g (10 mmol) 103. Reaktionsdauer: 2 h.
Ausb. 1.92 g (83%); hellgelbe Prismen (aus Ether/Petrolether), Schmp. 99-100°C.

$C_{13}H_{16}N_2O_2$	Ber.	C 67.22	H 6.94	N 12.06
(232.3)	Gef.	C 67.43	H 7.02	N 12.07

50) 1-(4-Chlorphenyl)-4-dimethylamino-2-aza-1.3-butadien-3-carbonsäuremethylester (141b)

Wie unter 48) aus 4.24 g (20 mmol) 140b und 2.94 g (20 mmol) 103. Reaktionsdauer: 3 h.
Ausb. 3.71 g (70%); hellgelbe transparente Plättchen (aus Ligroin/Essigester), Schmp. 112-114°C.

$C_{13}H_{15}ClN_2O_2$	Ber.	C 58.64	H 5.67	N 10.50
(266.7)	Gef.	C 58.68	H 5.69	N 10.27

51) 4-Dimethylamino-1-(4-tolyl)-2-aza-1.3-butadien-3-carbonsäuremethylester (141c)

Wie unter 48) aus 3.82 g (20 mmol) 140c und 2.94 g (20 mmol) 103. Reaktionsdauer: 3 h.
Ausb. 4.03 g (82%); hellgelbe transparente Plättchen (aus Essigester), Schmp. 86-88°C.

$C_{14}H_{18}N_2O_2$	Ber.	C 68.27	H 7.37	N 11.37
(246.3)	Gef.	C 68.49	H 7.35	N 11.18

52) 4-Dimethylamino-1-(4-dimethylaminophenyl)-2-aza-1.3-butadien-3-carbonsäuremethylester (141d)

Wie unter 48) aus 2.20 g (10 mmol) 140d und 1.47 g (10 mmol) 103 unter Zusatz von 3 ml wasserfreiem DMF. Reaktionsdauer: 90 min.
Ausb. 1.60 g (58%); gelbe Nadeln (aus Essigester/Pentan), Schmp. 138-139°C.

$C_{15}H_{21}N_3O_2$	Ber.	C 65.42	H 7.68	N 15.26
(275.4)	Gef.	C 65.51	H 7.63	N 15.32

53) 4-Dimethylamino-1-phenyl-2-aza-1.3-butadien-3-carbonitril (141e)

Wie unter 48) aus 1.44 g (10 mmol) 140e und 1.47 g (10 mmol) 103. Reaktionsdauer: 1 h.
Ausb. 0.69 g (35%); gelbliche transparente Rhomben (aus Chloroform/Petrolether), Schmp. 120-121°C.

$C_{12}H_{13}N_3$	Ber.	C 72.33	H 6.58	N 21.09
(199.3)	Gef.	C 72.55	H 6.60	N 20.91

54) 4-Dimethylamino-1-phenyl-2-aza-1.3-pentadien-3-carbonsäuremethylester (141f)

1.77 g (10 mmol) 140a und 1.61 g (10 mmol) 142 wurden 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i.Vak. wurde das verbliebene Öl im Kugelrohr destilliert.
Ausb. 2.41 g (98%); rotes Öl, Sdp. 150°C/0.01 mbar.

$C_{14}H_{18}N_2O_2$	Ber.	C 68.27	H 7.37	N 11.37
(246.3)	Gef.	C 67.99	H 7.35	N 11.26

55) 1.4-Bis-(dimethylamino)-2-aza-1.3-butadien-3-carbonsäure-methylester (144a)

Eine Suspension von 118, erhalten aus 0.55 g (7.5 mmol) wasserfreiem DMF und 0.95 g (7.5 mmol) Oxalylchlorid bei 0°C, in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde auf -75°C gekühlt. Langsam wurden 1.08 g (7.5 mmol) 143a in 20 ml Methylenchlorid zugetropft, unmittelbar danach 1.52 g (15 mmol) trockenes Triethylamin in ca. 5 ml Methylenchlorid zugetropft. Nachdem sich die Mischung langsam auf Raumtemp. erwärmt hatte, wurde das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde unter Eiskühlung mit einer kaltgesättigten Kaliumhydroxid-Lösung aufgenommen und viermal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Öl wurde im Kugelrohr destilliert.
Ausb. 0.70 g (47%); hellgelbes Öl, Sdp. 140°C/0.01 mbar.

$C_9H_{17}N_3O_2$	Ber.	C 54.25	H 8.60	N 21.09
(199.3)	Gef.	C 53.90	H 8.71	N 20.94

56) 1.4-Bis-(dimethylamino)-2-aza-1.3-butadien-3-carbonsäure-ethylester (144b) aus 118 und 143b

Wie unter 55) aus 2.50 g (15.8 mmol) 143b (analog 143a nach Lit.[132] hergestellt), 1.46 g (20 mmol) DMF, 2.54 g (20 mmol) Oxalylchlorid und 4.04 g (40 mmol) Triethylamin.
Ausb. 1.55 g (46%); hellgelbes Öl, Sdp. 140°C/0.01 mbar.

$C_{10}H_{19}N_3O_2$	Ber.	C 56.31	H 8.98	N 19.70
(213.3)	Gef.	C 56.09	H 8.93	N 19.46

57) 144b aus 103 und 143b

1.80 g (11.4 mmol) 143b und 6.70 g (45.6 mmol) 103 wurden 7 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile erhaltene Öl wurde im Kugelrohr destilliert. 1. Fraktion bei 60-70°C/0.01 mbar: 143b, 2. Fraktion bei 140°C/0.01 mbar: 144b. Ausb. 0.96 g (40%).

58) 1.1.4.-Tris-(dimethylamino)-2-aza-1.3-butadien-3-carbonsäureethylester (144c)

Vorstufe: N.N-Bis-(dimethylamino)-methylen-glycinethylester (143c): 8.35 g (0.05 mol) Bromessigsäureethylester und 11.5 g (0.1 mol) N.N.N'.N'-Tetramethylguanidin wurden unter Rühren in 100 ml wasserfreiem Toluol zusammengegeben (leichte Erwärmung) und über Nacht bei Raumtemp. belassen. Nach Filtration wurde die Lösung i.Vak. eingeengt, und der Rückstand wurde mit Ether versetzt und erneut filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand destilliert, Sdp. 103°C/0.01 mbar.
Ausb. 2.2 g (22%); farblose Flüssigkeit. Das Produkt wurde lediglich ^{1}H-NMR-spektroskopisch charakterisiert ($CDCl_3$).
δ = 1.28 (t,3H,J = 7Hz), 2.77 (s,12H), 4.00 (s,2H), 4.18 (q, 2H,J = 7Hz).
2.2 g (10.9 mmol) 143c und 1.6 g (10.9 mmol) 103 wurden in 5 ml wasserfreiem DMF 20 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Einengen der Lösung i.Hochvak. wurde im Kugelrohr destilliert.
Ausb. 1.90 g (74%); gelbes Öl, Sdp. 120-125°C/0.01 mbar.

$C_{12}H_{24}N_4O_2$ (256.6) Das Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden.

MS (70eV): m/e = 256 (100%, M^+)

59) 4-Dimethylamino-1.1-bis-(methylthio)-2-aza-1.3-butadien-3-carbonsäuremethylester (146)

7.72 g (40 mmol) 145 und 5.88 g (40 mmol) 103 wurden mit 15 ml wasserfreiem DMF 4 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Einengen der Lösung i.Hochvak. (Badtemp. bis 90°C) kristallisierte das Produkt, das abgesaugt und mit Hexan gewaschen wurde.
Ausb. 8.60 g (87%); gelbliche kleine Säulen (aus Cyclohexan), Schmp. 75°C.

$C_9H_{16}N_2O_2S_2$ (248.4)

Ber.	C 43.54	H 6.48	N 11.28	S 25.82
Gef.	C 43.65	H 6.49	N 11.08	S 25.75

60) Solvensshifts für H-4 in den ^{1}H-NMR-Spektren von 141c, 144b und 146

$\delta = \delta([D_6]\text{Benzol}) - \delta(\text{Tetrachlorkohlenstoff})$

141c: $\delta = 7.27 - 7.16 = + 0.11$

144b: $\delta = 7.10 - 6.67 = + 0.43$

146 : $\delta = 7.12 - 6.74 = + 0.38$

61) 4.4-Bis-(methylthio)-1-phenyl-2-aza-1.3-butadien-3-carbonsäuremethylester (147a)

Wie unter 23) aus 1.77 g (10 mmol) 140a, 0.48 (20 mmol) NaH, 1.14 g (15 mmol) Schwefelkohlenstoff und 4.26 g (30 mmol) Methyliodid in 20 ml wasserfreiem Toluol. Destillation im Kugelrohr.
Ausb. 2.02 g (72%); oranges Öl, Sdp. 170-180°C/0.01 mbar.

$C_{13}H_{15}NO_2S_2$	Ber.	C 55.49	H 5.37	N 4.98	S 22.79
(281.4)	Gef.	C 56.04	H 5.44	N 4.92	S 22.63

62) 4.4-Bis-(methylthio)-1-phenyl-2-aza-1.3-butadien-3-carbonsäureethylester (147b)

Wie unter 23) aus 0.63 g (3.3 mmol) 140f, 0.15 g (6.6 mmol) NaH, 0.38 g (5 mmol) Schwefelkohlenstoff und 1.42 g (10 mmol) Methyliodid in 10 ml wasserfreiem Toluol. Destillation im Kugelrohr.
Ausb. 0.71 g (73%); oranges Öl, Sdp. 180-190°C/0.01 mbar.

$C_{14}H_{17}NO_2S_2$	Ber.	C 56.92	H 5.80	N 4.74	S 21.71
(295.4)	Gef.	C 57.22	H 5.52	N 4.78	S 21.54

63) 2.5-Bis-(methylthio)-thiazol-4-carbonsäuremethylester (149) und 1.1.4.4-Tetrakis-(methylthio)-2-aza-1.3-butadien-3-carbonsäuremethylester (150)

1.93 g (10 mmol) 145 in 10 ml wasserfreiem Toluol wurden mit 0.48 g (20 mmol) NaH, 1.2 g (15.8 mmol) Schwefelkohlenstoff und 4.5 g

(31.7 mmol) Methyliodid versetzt. Die Mischung wurde 2 d lang bei Raumtemp. gerührt, filtriert, und die Mutterlauge i.Vak. eingeengt. Der ölig-kristalline Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, Säule B).
1. Fraktion (Toluol/Chloroform 1:1): 150.
Ausb. 0.20 g (7%); blaßgelbe Rhomben (aus Chloroform/Petrolether), Schmp. 76-78°C.

$C_9H_{15}NO_2S_4$	Ber.	C 36.34	H 5.08	N 4.71	S 43.11
(297.5)	Gef.	C 36.52	H 5.06	N 4.66	S 43.23

2. Fraktion (Methylenchlorid): 149.
Ausb. 0.89 g (38%); farblose Prismen (aus Hexan), Schmp. 89-90°C.

$C_7H_9NO_2S_3$	Ber.	C 35.72	H 3.85	N 5.95	S 40.87
(235.3)	Gef.	C 35.62	H 3.82	N 5.89	S 40.63

64) 6-Phenyl-pyridin-2.3.5-tricarbonsäuretrimethylester (153a)

0.93 g (4 mmol) 141a und 1.14 g (8 mmol) 105 wurden in 20 ml wasserfreiem Acetonitril 7 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, Säule A, Benzol). Es fiel ein hochviskoses gelbes Öl an, das kristallisierte.
Ausb. 0.54 g (41%); farblose sternförmig verwachsene Nädelchen (aus Petrolether/Benzol), Schmp. 127-128°C.

$C_{17}H_{15}NO_6$	Ber.	C 62.00	H 4.59	N 4.25
(329.3)	Gef.	C 62.29	H 4.59	N 4.23

65) 6-(4-Chlorphenyl)-pyridin-2.3.5-tricarbonsäuretrimethylester (153b)

Wie unter 64) aus 1.33 g (5 mmol) 141b und 1.42 g (10 mmol) 105. 20 ml Acetonitril, Reaktionsdauer 9 h.
Ausb. 0.69 g (38%); farblose Nädelchen (aus Ether/Petrolether), Schmp. 96-98°C.

$C_{17}H_{14}ClNO_6$	Ber.	C 56.13	H 3.88	N 3.85
(363.8)	Gef.	C 56.32	H 3.88	N 3.80

66) 6-(4-Tolyl)-pyridin-2.3.5-tricarbonsäuretrimethylester (153c)

Wie unter 64) aus 0.49 g (2 mmol) 141c und 0.57 g (4 mmol) 105. 10 ml Acetonitril, Reaktionsdauer 14 h.
Ausb. 0.10 g (15%); farblose verwachsene Nadeln (aus Benzol/Petrolether), Schmp. 90-92°C.

$C_{18}H_{17}NO_6$	Ber.	N 4.08
(343.3)	Gef.	N 3.93

67) 2-Methylthio-oxazol-4-carbonsäuremethylester (154)

1.24 g (5 mmol) 146 wurden in 15 ml THF und 1 ml 2N Salzsäure 5 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels fiel das Produkt kristallin an.
Ausb. 0.75 g (86%); farblose Nädelchen (aus Cyclohexan/Hexan), Schmp. 90-91°C.

$C_6H_7NO_3S$	Ber.	C 41.61	H 4.07	N 8.09	S 18.51
(173.2)	Gef.	C 41.59	H 4.21	N 8.39	S 18.48

68) 2-Methylthio-thiazol-4-carbonsäuremethylester (155)

In eine Lösung von 1.24 g (5 mmol) 146 in 15 ml wasserfreiem THF wurde während ca. 2 min kräftig Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wurde 45 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt, wobei das Produkt kristallin anfiel.
Ausb. 0.80 g (85%); fast farblose sternförmig verwachsene Nädelchen (aus Chloroform/Petrolether), Schmp. 88-89°C.

$C_6H_7NO_2S_2$	Ber.	C 38.07	H 3.72	N 7.40	S 33.88
(189.3)	Gef.	C 37.96	H 4.01	N 7.52	S 33.50

69) 1-Methyl-2-methylthio-imidazol-4-carbonsäuremethylester (156a)

2.48 g (10 mmol) 146 und 1.01 g (15 mmol) Methylammoniumchlorid wurden in einem Gemisch aus 25 ml wasserfreiem Dioxan und 15 ml wasserfreiem DMF 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen der Lösungsmittel i.Hochvak. wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. Abpressen des ölig-kristallinen Rückstands auf einer Tonplatte lieferte ein fast farbloses Pulver.
Ausb. 0.90 g (48%); farblose kleine Spieße (aus Cyclohexan/Toluol), Schmp. 106-107°C.

$C_7H_{10}N_2O_2S$	Ber.	C 45.12	H 5.41	N 15.03	S 17.21
(186.3)	Gef.	C 44.80	H 5.55	N 15.05	S 17.35

70) 2-Methylthio-1-phenyl-imidazol-4-carbonsäuremethylester (156b)

Wie unter 69) aus 2.48 g (10 mmol) 146 und 1.94 g (15 mmol) Aniliniumchlorid. SC (Kieselgel, Säule B):
1. Fraktion (Toluol) verworfen,
2. Fraktion (Chloroform/Methylenchlorid): gelbes Öl, das nach Anreiben mit Petrolether kristallisierte.
Ausb. 1.43 g (58%); farblose Nädelchen (aus Hexan/Benzol), Schmp. 128-129°C.

$C_{12}H_{12}N_2O_2S$	Ber.	C 58.04	H 4.87	N 11.28	S 12.91
(248.3)	Gef.	C 57.94	H 4.83	N 11.31	S 12.56

71) 1-Benzyl-2-methylthio-imidazol-4-carbonsäuremethylester (156c)

In eine Lösung von 0.38 g (3.5 mmol) Benzylamin in 10 ml wasserfreiem Ether wurde 3 min lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Der Ether wurde abgezogen, und zum Hydrochlorid wurden 15 ml wasserfreies DMF und 0.74 g (3 mmol) 146 gegeben. Es wurde 20 h lang

auf 100°C erhitzt, dann noch ca. 1 h lang zum Sieden. Nach dem Abkühlen wurde mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Es wurde zweimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i.Hochvak. eingeengt. Der ölige Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert.
1. Fraktion (110°C/0.01 mbar): farbloses Öl, das kristallisierte: 0.15 g 154.
2. Fraktion (180°C/0.01 mbar): hochviskoses dunkelgelbes Öl: 156c, enthielt noch etwas 154. Es wurde redestilliert. Bei 220-250°C/0.01 mbar ging das Produkt als hochviskoses Öl über, das nach kurzer Zeit durchkristallisierte.
Ausb. 0.30 g (38%); farblose verfilzte Nädelchen (aus Cyclohexan/Hexan), Schmp. 75-76°C.

$C_{13}H_{14}N_2O_2S$	Ber.	C 59.52	H 5.38	N 10.68	S 12.22
(262.3)	Gef.	C 59.26	H 5.39	N 10.41	S 11.75

72) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung der 2-Aza-vinamidiniumperchlorate 161

Zur Lösung des Natriummethylats in wasserfreiem Methanol (100 ml für 60 mtom Natrium) wurde das Amidiniumchlorid zugegeben und 30 min lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde die Lösung des Säureamid-Addukts in wasserfreiem Methanol (20 ml bei 60 mmol) zugetropft, 1 h lang bei Raumtemp. gerührt, filtriert, das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen und der Rückstand mit Methylenchlorid versetzt. Nach Zugabe eines Überschusses gesättigter wäßriger Natriumperchlorat-Lösung wurde 30 min lang kräftig durchgerührt, die organische Phase abgetrennt, und die wäßrige Phase viermal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. erhaltene Öl wurde, falls erforderlich, mit iso-Propanol/Essigester zur Kristallisation gebracht.

73) 3-Dimethylamino-2-aza-2-buten-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (161a)

Wie unter 72) aus 1.38 g (60 mtom) Natrium, 7.35 g (60 mmol) 159a und 11.94 g (60 mmol) 160a.
Ausb. 11.5 g (79%); farblose kleine Prismen (aus iso-Propanol), Schmp. 94-95°C.

$C_7H_{16}ClN_3O_4$	Ber.	C 34.79	H 6.67	N 17.39
(241.7)	Gef.	C 34.93	H 6.70	N 17.25

74) 3-Dimethylamino-4-phenyl-2-aza-2-buten-1-yliden-dimethyl-iminium-perchlorat (161b)

Wie unter 72) aus 3.6 g (0.157 tom) Natrium, 31.3 g (0.157 mol) 159b und 31.2 g (0.157 mol) 160a.
Ausb. 30.5 g (61%); farblose verwachsene Nädelchen (aus iso-Propanol/Essigester), Schmp. 129-131°C.

$C_{13}H_{20}ClN_3O_4$	Ber.	C 49.14	H 6.34	N 13.22
(317.8)	Gef.	C 48.92	H 6.26	N 13.21

75) 3-Dimethylamino-1-phenyl-2-aza-2-buten-1-yliden-dimethyl-iminium-perchlorat (161c)

Wie unter 72) aus 3.45 g (0.15 tom) Natrium, 27.7 g (0.15 mol) 159c und 32.0 g (0.15 mol) 160b.
Ausb. 34.8 g (73%); farblose Blättchen (aus Essigester), Schmp. 111-112°C.

$C_{13}H_{20}ClN_3O_4$	Ber.	C 49.14	H 6.34	N 13.22
(317.8)	Gef.	C 48.40	H 6.52	N 13.07

76) 4-Dimethylamino-3-aza-3-penten-2-yliden-dimethyliminium-perchlorat (161d)

Wie unter 72) aus 1.38 g (60 mtom) Natrium, 7.35 g (60 mmol) 159a und 12.78 g (60 mmol) 160b. Der bei der Zugabe der Natrium-perchlorat-Lösung gebildete Niederschlag wurde abfiltriert;

zweimaliges Behandeln mit siedendem Methylenchlorid lieferte weiteres Material (in kaltem Methylenchlorid nur mäßig löslich). Ausb. 10.7 g (70%); farblose winzige verwachsene Nädelchen (aus iso-Propanol), Schmp.185-187°C.

$C_8H_{18}ClN_3O_4$	Ber.	C 37.58	H 7.10	N 16.43
(255.7)	Gef.	C 37.00	H 7.00	N 16.28

77) 6-Dimethylamino-pyridin-3.4-dicarbonsäuredimethylester (165a)

Vgl. 27). Zu 0.072 g (3 mmol) NaH in 15 ml wasserfreiem HMPT wurden 0.73 g (3 mmol) 161a zugegeben und bis zum Ende der Gasentwicklung ca. 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde bei -70°C zu 0.85 g (6 mmol) 105 in 50 ml wasserfreiem THF zugetropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wurde die schwarzbraune Lösung in 200 ml Wasser gegossen. Es wurde viermal mit je 50 ml Toluol ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. verbliebene Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert (Säule A).
1. Fraktion (Chloroform): Dimethylaminomaleinester,
2. Fraktion (Methylenchlorid): 165a und wenig Dimethylaminomaleinester, fraktionierte Destillation im Kugelrohr: 165a ging bei 250°C/0.01 mbar als hochviskoses Öl über, das dann kristallisierte.
Ausb. 0.11 g (16%); farblose Nädelchen (aus Benzol/Petrolether), Schmp. 111-112°C.

$C_{11}H_{14}N_2O_4$	Ber.	C 55.46	H 5.92	N 11.76
(238.2)	Gef.	C 55.59	H 5.90	N 11.63

78) 6-Dimethylamino-5-phenyl-pyridin-3.4-dicarbonsäuredimethylester (165b)

Wie unter 77) aus 0.072 g (3 mmol) NaH und 0.94 g (3 mmol) 161b in einem Gemisch aus je 10 ml wasserfreiem THF und HMPT und 0.85 g (6 mmol) 105 in 15 ml THF. SC: Rest 165b noch mit Toluol/Essigester als 3. Fraktion eluiert.
Ausb. 0.47 g (50%); farblose Nadelbüschel (aus Chloroform/Hexan), Schmp. 113-114°C.

$C_{17}H_{18}N_2O_4$	Ber.	C 64.96	H 5.77	N 8.91
(314.3)	Gef.	C 65.23	H 5.82	N 8.72

79) 162b aus 161b mit NaH in THF bzw. Kalium-tert-butylat in THF

a) Herstellung der Lösung von 162b wie unter 78) in 25 ml THF. Nach Kühlen der Mischung auf -70°C wurde 105 zugegeben. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, und der Rückstand wie unter 77) mit Toluol/Wasser behandelt.
b) Herstellung der Lösung von 162b wie unter 78) mit 0.34 g (3 mmol) Kalium-tert-butylat in 25 ml THF. Die Mischung wurde 1 h lang bei Raumtemp. gerührt, dann wurde das ausgefallene Kaliumperchlorat unter Feuchtigkeitsausschluß abgetrennt, die Lösung auf -70°C gekühlt und mit 105 versetzt. Behandlung des Reaktionsrückstands wie unter a). Ausb. 0.45 g (48%) 165b.

80) 6-Dimethylamino-2-phenyl-pyridin-3.4-dicarbonsäuredimethylester (165c)

Wie unter 79)a) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.59 g (5 mmol) 161c und 1.42 g (10 mmol) 105 in 50 ml wasserfreiem THF. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mehrmals mit Toluol ausgeschüttelt. SC (Kieselgel, Säule A, Toluol/Chloroform 1:1): gelbes Öl, Destillation im Kugelrohr bei 210°C/0.01 mbar, in der Vorlage Kristallisation.
Ausb. 0.44 g (28%); fast farblose Täfelchen (aus Hexan), Schmp. 91-92°C.

$C_{17}H_{18}N_2O_4$	Ber.	C 64.96	H 5.77	N 8.91
(314.3)	Gef.	C 64.58	H 5.71	N 9.22

81) 3-Dimethylamino-benzol-1.2.4.5-tetracarbonsäuretetramethylester (169)

Wie unter 77) aus 0.072 g (3 mmol) NaH und 0.85 g (3 mmol) 158 in 10 ml wasserfreiem HMPT und 0.85 g (6 mmol) 105 in 25 ml wasserfreiem THF. SC (Kieselgel, Säule A, Chloroform): Produkt

fiel kristallin an.
Ausb. 0.12 g (12%); fast farblose Stäbchen (aus Ligroin), Schmp. 173°C (Lit.[141] 173°C).

$C_{16}H_{19}NO_8$	Ber.	C 54.39	H 5.42	N 3.96
(353.3)	Gef.	C 54.41	H 5.67	N 3.96

Das ^{1}H-NMR-Spektrum war identisch mit dem in Lit.[141] angegebenen.

82) 6-Dimethylamino-5-phenyl-pyridin-3-carbonsäuremethylester (172b) und 2-Dimethylamino-5-phenyl-pyridin-3-carbonsäuremethylester (173)

Wie unter 78) aus 0.12 g (5 mmol) NaH und 1.59 g (5 mmol) 161b in einem Gemisch aus 25 ml wasserfreiem THF und 10 ml wasserfreiem HMPT. 0.84 g (10 mmol) 170 in 10 ml THF wurden bei -30°C zugegeben. SC (Kieselgel, Säule B, Chloroform):
1. Fraktion: gelbes Öl: 173, im Kugelrohr destilliert.
Ausb. 0.18 g (14%); gelbliches Öl, Sdp. 230°C/0.01 mbar.

$C_{15}H_{16}N_2O_2$	Ber.	C 70.29	H 6.29	N 10.93
(256.3)	Gef.	C 70.23	H 6.38	N 10.89

2. Fraktion: zähes gelbes Öl: 172b, im Kugelrohr bei 190°C/0.01 mbar destilliert, in der Vorlage Kristallisation.
Ausb. 0.37 g (29%); farblose gefiederte Nädelchen (aus Pentan), Schmp. 66°C.

	Gef.	C 70.07	H 6.09	N 10.85

83) 6-Dimethylamino-2-phenyl-pyridin-3-carbonsäuremethylester (172c)

Wie unter 80) aus 0.12 g (5 mmol) NaH, 1.59 g (5 mmol) 161c und 0.84 g (10 mmol) 170. SC (Kieselgel, Toluol/Chloroform 1:1): zähes gelbes Öl, kristallisierte.
Ausb. 0.15 g (12%); farblose feine verwachsene Nädelchen (aus Hexan), Schmp. 46-48°C.

$C_{15}H_{16}N_2O_2$	Ber.	C 70.29	H 6.29	N 10.93
(256.3)	Gef.	C 70.33	H 6.53	N 10.83

84) 1.2.3.4-Tetrahydro-6-(dimethylaminomethylenamino)-1.3.5-triphenyl-pyrimidin-2.4-dion (176)

Wie unter 44) aus 0.048 g (2 mmol) NaH, 0.64 g (2 mmol) 161b und 0.48 g (4 mmol) 133a in 15 ml wasserfreiem THF. SC (Kieselgel, Säule A):
1. Fraktion (Methylenchlorid): 0.25 g (35%) Hexahydro-1.3.5-triphenyl-1.3.5-triazin-2.4.6-trion,
2. Fraktion (Toluol/Essigester 1:1): N.N-Dimethyl-N'-phenylharnstoff,
3. Fraktion : hellgelbes Öl, das kristallisierte: 176.
Ausb. 0.25 g (30%); farblose verfilzte Nädelchen (aus Essigester/Hexan), Schmp. 254-255°C.

$C_{25}H_{22}N_4O_2$	Ber.	C 73.15	H 5.40	N 13.65
(410.5)	Gef.	C 73.42	H 5.34	N 13.74

85) Hydrolyse von 176 zu 178

0.12 g (0.3 mmol) 176 wurden in einem Gemisch aus je 1 ml Methanol und 2N Salzsäure über Nacht unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Einengen i.Vak. wurde der Rückstand mit siedendem Methylenchlorid extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde aus Methanol umkristallisiert.
Schmp. 264-265°C (Lit.[144] 266°C), Misch.-Schmp. 265-266°C.
Das IR-Spektrum von 178 war identisch mit dem Spektrum des unabhängig nach Lit.[144] hergestellten Materials.

86) 4-Dimethylamino-1.5-diphenyl-6-thiopyrimidon (179)

Wie unter 44) aus 0.048 g (2 mmol) NaH, 0.64 g (2 mmol) 161b und 0.54 g (4 mmol) 133b in 15 ml wasserfreiem THF. SC (Kieselgel, Säule A):
1. Fraktion (Toluol/Chloroform 1:1): N.N-Dimethyl-N'-phenylthioharnstoff,
2. Fraktion (Chloroform): gelbe Kristalle: 179.
Ausb. 0.22 g (36%); hellgelbe feine Nädelchen (aus Essigester/Cyclohexan), Schmp.203-204°C.

$C_{18}H_{17}N_3S$	Ber.	C 70.33	H 5.57	N 13.67	S 10.43
(307.4)	Gef.	C 70.03	H 5.68	N 13.60	S 10.27

MS (70 eV): m/e = 307 (79%, M^+), 306 (100%, M^+- H), 263 (5%, M^+- CS), 153.5 (10%, M^{++}), 104 (4%, C_7H_6N)

87) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung der 2-Aza-pentamethiniumperchlorate 181

Zu 161 bzw. 158 wurden die dreifache Menge 103 und wasserfreies DMF (10 ml für 10 mmol 161 bzw. 158) gegeben. Die Mischung wurde auf 60-100°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden die flüchtigen Bestandteile i.Hochvak. unter Erwärmen abgezogen, wobei hochviskose bis glasartig verhärtete orange Öle anfielen, die nach Behandlung mit iso-Propanol (oder Methanol)/Essigester/Ether kristallisierten. Der Kristallbrei wurde kräftig durchgerührt und so von öligen Verunreinigungen befreit. Die Kristalle wurden abgesaugt und i.Hochvak. getrocknet. Zugabe von Ether zur Mutterlauge lieferte weiteres Material.

88) 3-Dimethylamino-2-aza-N.N.N'.N'-tetramethyl-pentamethinium-perchlorat (181a)

Wie unter 87) aus 2.42 g (10 mmol) 161a und 4.41 g (30 mmol) 103. Reaktionsdauer 2 h, Temp. 80°C.

Ausb. 2.50 g (84%); farblose winzige Prismen (aus Methanol/Ether), Schmp. 125-126°C.

$C_{10}H_{21}ClN_4O_4$	Ber.	C 40.47	H 7.13	N 18.88
(296.8)	Gef.	C 40.79	H 7.28	N 18.83

89) 3-Dimethylamino-1-phenyl-2-aza-N.N.N'.N'-tetramethyl-pentamethinium-perchlorat (181b)

Wie unter 87) aus 3.18 g (10 mmol) 161c und 4.41 g (30 mmol) 103. 1 h bei 60°C, dann noch 1 h bei 80°C.

Ausb. 2.75 g (74%); gelbliche gefiederte Nadeln (aus iso-Propanol/Essigester/Ether), Schmp. 148-149°C.

$C_{16}H_{25}ClN_4O_4$	Ber.	C 51.54	H 6.76	N 15.03
(372.9)	Gef.	C 51.45	H 6.76	N 15.08

90) 3-Dimethylamino-1-methyl-2-aza-N.N.N'.N'-tetramethyl-pentamethinium-perchlorat (181c)

Wie unter 87) aus 2.00 g (7.8 mmol) 161d und 3.45 g (23.5 mmol) 103. 3 h bei 80°C.
Ausb. 2.01 g (83%); gelbliche Quader (aus iso-Propanol/Ether), Schmp. 95-97°C.

$C_{11}H_{23}ClN_4O_4$	Ber.	C 42.51	H 7.46	N 18.03
(310.8)	Gef.	C 42.37	H 7.30	N 18.24

91) 1.3-Bis-(dimethylamino)-2-aza-N.N.N'.N'-tetramethyl-pentamethinium-perchlorat (181d)

Wie unter 87) aus 1.42 g (5 mmol) 158 und 2.21 g (15 mmol) 103. 30 min bei 100°C.
Ausb. 1.51 g (89%); blaßgelbe winzige Prismen (aus Methanol/Ether), Schmp. 99°C.

$C_{12}H_{26}ClN_5O_4$	Ber.	C 42.41	H 7.71	N 20.61
(339.8)	Gef.	C 42.45	H 7.82	N 20.53

92) 3-Dimethylamino-2.4-diaza-N.N.N'.N'-tetramethyl-pentamethinium-perchlorat (183)

1.21 g (6.8 mmol) 182a[146] und 2.21 g (15 mmol) 103 wurden in 10 ml wasserfreiem DMF 30 min lang auf 80°C erhitzt. Die rote Lösung wurde unter Erwärmen i.Hochvak. eingeengt, wobei ein zähes violettes Öl zurückblieb. Es wurde mit Methylenchlorid und gesättigter wäßriger Natriumperchlorat-Lösung versetzt und kräftig durchgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel i.Hochvak.

abgezogen, wobei ein zähes rotes Öl resultierte, das langsam kristallisierte. Nach Rühren mit iso-Propanol über Nacht bei Raumtemp. war das Produkt farblos.
Ausb. 1.40 g (69%); farblose Nadeln (aus iso-Propanol/Ether), Schmp. 107-108°C.

$C_9H_{20}ClN_5O_4$ (297.7) Ber. C 36.31 H 6.77 N 23.52
Gef. C 36.43 H 6.88 N 23.28

93) 183 aus 182b und 103

Wie unter 87) aus 2.36 g (9.7 mmol) 182b und 4.41 g (30 mmol) 103. 1 h bei 80-100°C.
Ausb. 2.60 g (90%).
Die Substanz war mit der unter 92) beschriebenen identisch.

94) 4-Dimethylamino-pyrimidin (187a)

1.19 g (4 mmol) 181a und 1.54 g (20 mmol) Ammoniumacetat wurden in 10 ml dest. Wasser 4 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Mischung mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht (pH ca. 10) und fünfmal mit je 5 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen, und der Rückstand im Kugelrohr destilliert.
Ausb. 0.28 g (56%); farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.1 mbar (Lit.[148] 131-132°C/67 mbar).
Das Produkt wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch charakterisiert (s. Tab. 29). Das Spektrum war identisch mit dem in Lit.[149] angegebenen.

95) 4-Dimethylamino-2-phenyl-pyrimidin (187b)

Wie unter 94) aus 0.75 g (2 mmol) 181b und 0.77 g (10 mmol) Ammoniumacetat in 5 ml dest. Wasser. Reaktionsdauer 6 h. Das erhaltene gelbe Öl wurde im Kugelrohr bei 200°C/0.01 mbar destilliert: hellgelbes Öl, das nach Anreiben mit Pentan

kristallisierte.
Ausb. 0.28 g (70%); farblose kleine Säulen (aus Hexan), Schmp. 71-72°C (Lit.[149] 70°C).

$C_{12}H_{13}N_3$	Ber.	C 72.33	H 6.58	N 21.09
(199.3)	Gef.	C 72.19	H 6.49	N 21.03

96) 2.4-Bis-(dimethylamino)-pyrimidin (187c)

Wie unter 94) aus 0.68 g (2 mmol) 181d und 0.77 g (10 mmol) Ammoniumacetat in 5 ml dest. Wasser. Reaktionsdauer 6 h. Der ölig-kristalline Rückstand wurde bei 90°C/0.01 mbar sublimiert. Ausb. 0.12 g (43%); farblose Nädelchen (aus Petrolether), Schmp. 54-55°C (Lit.[150] 47-49°C).

$C_8H_{14}N_4$	Ber.	C 57.81	H 8.49	N 33.70
(166.2)	Gef.	C 57.81	H 8.55	N 33.77

97) 2.6-Bis-(dimethylamino)-pyridin (190)

0.93 g (3 mmol) 181c in 40 ml wasserfreiem THF wurden mit 0.34 g (3 mmol) Kalium-tert-butylat 90 min lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden 60 ml wasserfreier Ether zugegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemp. belassen. Nach Abtrennen des Kaliumperchlorats unter Feuchtigkeitsausschluß wurde die Lösung i.Vak. eingeengt. Das zurückgebliebene gelbe Öl wurde im Kugelrohr destilliert.
Ausb. 0.28 g (57%); farbloses Öl, Sdp. 140°C/0.01 mbar, nach kurzer Kühlung Kristallisation zu farblosen transparenten Schuppen, Schmp. 33-34°C.

$C_9H_{15}N_3$	Ber.	C 65.42	H 9.15	N 25.43
(165.2)	Gef.	C 65.27	H 9.10	N 25.53

98) 1.2-Dihydro-4.6-bis-(dimethylamino)-1-methyl-2-methylimino-pyridin (193)

1.42 g (5 mmol) 158 und 15 ml 142 wurden unter Zusatz von 5 ml wasserfreiem DMF 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

Die flüchtigen Bestandteile wurden i.Hochvak. (Bad bis 70°C) abgezogen. Der ölig-kristalline Rückstand wurde mehrfach mit wasserfreiem Ether ausgezogen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i.Vak. blieben grünliche Kristallblättchen zurück, die kurz auf einer Tonplatte abgepreßt wurden und bei 130°C/0.01 mbar in farblosen winzigen Nädelchen sublimierten. Bei längerem Stehenlassen an der Luft zersetzte sich das Produkt.
Ausb. 0.69 g (66%); farblose Blättchen (aus Pentan), Schmp. 90-93°C (Zers.).

$C_{11}H_{20}N_4$	Ber.	C 63.43	H 9.68	N 26.90
(208.3)	Gef.	C 63.77	H 9.57	N 26.76

MS (70eV): m/e = 208 (100%, M^+)

99) 2.4.6-Tris-(dimethylamino)-1-methylpyridinium-iodid (194)

0.20 g (0.96 mmol) 193 und 0.90 g (6.33 mmol) Methyliodid wurden in einem Gemisch aus je 3 ml wasserfreiem Aceton und Ether 20 h lang bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgetrennt, mit Ether gewaschen und i.Hochvak. getrocknet. Das Produkt ließ sich nicht weiter reinigen, da beim Umkristallisieren Zersetzung eintrat.
Ausb. 0.32 g (95%); leicht bräunliche körnige Kristalle, Schmp. 185-187°C (Zers.).

$C_{12}H_{23}IN_4$	Es konnte keine Analyse erhalten werden, deren
(350.2)	C-Wert besser als 1.0% dem berechneten entsprach

100) 1.3.5-Tris-(dimethylamino)-benzol (198)

Vorstufe (197): Zu 4.26 g (20 mmol) 160b in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 4.56 g (40 mmol) 88b in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid bei -20°C zugetropft. Die Lösung, die sich allmählich tiefgelb verfärbte, wurde über Nacht unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit gesättigter wäßriger Natriumperchlorat-Lösung ausgeschüttelt und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das zurückgebliebene orange zähe Öl durch mehrfaches Anreiben mit Essigester zur Kristallisation

gebracht. Nach Abpressen auf einer Tonplatte war das Produkt nahezu farblos.
Ausb. 3.95 g (70%); farblose Blättchen (aus Essigester), Schmp. 104-105°C.

$C_{10}H_{22}ClN_3O_4$ (283.8) Ber. C 42.33 H 7.81 N 14.81
Gef. C 41.75 H 7.79 N 14.74

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.07 (s,3H), 3.12 (s,12H), 3.18 (s,6H), 4.37 (s,1H)
IR (KBr): 1571, 1558, 1535, 1088 cm^{-1}

0.80 g (2.82 mmol) 197 wurden mit 6 ml 142 und 4 ml wasserfreiem DMF 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i.Hochvak. unter Erwärmen wurde das verbliebene schwarzrote Öl mit siedendem wasserfreiem Ether ausgezogen. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene an der Luft rote Öl (im Kühlschrank Kristallisation) wurde im Kugelrohr bei 90°C/0.01 mbar destilliert. Das zunächst farblose Öl färbte sich rasch gelb. Es kristallisierte bei Kühlung der Vorlage.
Ausb. 0.58 g (99%).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.94 (s,18H), 5.67 (s,3H)

101) 198 aus 160b, 88b und 142

0.64 g (3 mmol) 160b wurden mit 3 ml 88b und 3 ml 142 in 10 ml wasserfreiem DMF 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Einengen i.Hochvak. wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert, in der Vorlage farblose Kristalle.
Ausb. 0.48 g (77%).
^{1}H-NMR-Spektrum s. 100).

102) 198 aus 142 mit Bortrifluorid-etherat

2.0 g (12.4 mmol) 142 wurden mit 3-4 Tropfen (Kapillarpipette) Bortrifluorid-dimethyletherat versetzt und 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Einengen i.Vak. wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert (vgl. 100)).
Ausb. 0.38 g (15%).

D) Zusammenfassung

1) S-(2.2-Diakzeptor-ethenyl)-dithiocarbaminate lassen sich durch Reaktion des Natriumsalzes der N.N-Dimethyldithiocarbamidsäure mit 1.1-Diakzeptor-2-chlor-ethylenen herstellen.

2) Bei der Umsetzung von Di-(natriummercapto)-methylenmalodinitril mit Dibenzo-dichlortropiliden und Dichlorthioxanthen werden spirocyclische Dicyanmethylen-1.3-dithietane erhalten.

3) Eine wesentliche Verbesserung und Erweiterung des unter 2) genannten Verfahrens stellt die Umsetzung cyclischer geminaler Dichlorverbindungen mit 2.2-Dibutyl-4-dicyanmethylen-1.3.2-dithiastannetan dar. Neben den unter 2) genannten Dichlorverbindungen lassen sich hiermit auch Dichlorcyclopropene und Dichlorfluoren umsetzen.

4) Bei der Umsetzung des Phosgeniminiumchlorids und des 1.3-Dichlor-vinamidiniumchlorids mit dem unter 3) genannten Zinn-heterocyclus entstehen 4- und 6-gliedrige cyclische Iminiumsalze.

5) Mit Tributylphosphin läßt sich das S.S-(Dicyanvinyliden)-1.1-dithio-dibenzotropiliden (61) entschwefeln, wobei ein 2-Phosphonio-propenid resultiert. Mit 1-Diethylaminopropin ergibt 61 ein "push-pull"-Butadien.

6) Die Einwirkung von Natriumhydrid/Schwefelkohlenstoff/Methyliodid bzw. Dimethylformamidacetal auf ein Gemisch von Buten-3- und Buten-2-säureester führt zu 1-Donor-2-akzeptor-butadienen.

7) 1.3-Bis-dialkylamino-butadiene lassen sich durch Einwirkung von Natriumhydrid auf 1-Methyl-vinamidiniumsalze erzeugen und in situ mit Acetylendicarbonester und Heterokumulenen zu Aminobenzolcarbonsäureestern und zu Pyridonen bzw. Thiopyridonen umsetzen.

8) ß-Dialkylaminocrotonsäureester liefern mit Dimethylformamidchlorid und Natriumperchlorat 1-Methyl-2-akzeptor-vinamidiniumsalze, die Vorstufen für Butadiene darstellen.

9) Die Kondensation von methylenaktiven Schiffschen Basen mit Dimethylformamiddiethylacetal führt zu 4-Dimethylamino-3-akzeptor-2-aza-1.3-butadienen. 1-Aryl-4-dimethylamino-3-akzeptor-2-aza-1.3-butadiene werden mit Acetylendicarbonester zu Pyridin-Derivaten umgesetzt. Oxazole, Thiazole und Imidazole erhält man bei der Reaktion des 1.1-Bis-methylthio-3-carbomethoxy-4-dimethylamino-2-aza-butadiens mit Wasser, Schwefelwasserstoff und primären Aminen.

10) Die methylenaktiven Schiffschen Basen lassen sich mit Natriumhydrid/Schwefelkohlenstoff/Methyliodid in 4.4-Bis-methylthio-3-akzeptor-2-aza-1.3-butadiene überführen.

11) Zu 1-Methyl-2-aza-vinamidiniumsalzen gelangt man, wenn man Amidine mit Säureamid-Dimethylsulfat-Addukten behandelt.

12) Die in situ durch Deprotonierung der 1-Methyl-2-aza-vinamidiniumsalze freigesetzten 1.3-Bis-dimethylamino-2-aza-1.3-butadiene cycloaddieren Acetylendicarbonester und Propiolester zu Pyridin-Derivaten.

13) Zu 2-Aza-pentamethiniumsalzen gelangt man, wenn man 1-Methyl-2-aza-vinamidiniumsalze mit Dimethylformamiddiethylacetal kondensiert. Die Salze reagieren mit Ammoniumacetat zu 4-Dimethylamino-pyrimidinen.

14) Die Reaktion des 1-Methyl-3-dimethylamino-2-aza-vinamidiniumperchlorats mit Dimethylacetamiddiethylacetal führt nicht zum 2.4.6-Tris-dimethylamino-pyridin, sondern zum isomeren 2-Methylimino-4.6-bis-dimethylamino-dihydropyridin.

15) Zwei einfache und ergiebige Verfahren machen das 1.3.5-Tris-dimethylamino-benzol leicht zugänglich. Das 1-Methyl-3-dimethylamino-vinamidiniumperchlorat ergibt mit Dimethylacetamidacetal das 1.3.5-Tris-dimethylamino-benzol quantitativ. In einer "Eintopfreaktion" läßt es sich aus 1.1-Bis-dimethylamino-ethylen, dem Dimethylacetamid-Dimethylsulfat-Addukt und Dimethylacetamidacetal synthetisieren.

E) Literaturverzeichnis

1a) J.Stetter
Dissertation, Universität München 1973

b) R.Gompper und J.Stetter
Tetrahedron Lett. 1973, 233

2) J.W.Schulenberg und S.Archer
in: Organic Reactions, Vol. 14, S. 1, John Wiley and Sons, New York 1965

3) G.Bock
Chem.Ber. 100, 2870 (1967)

4) O.H.Wheeler, F.Roman, M.V.Santiago und F.Quiles
Can.J.Chem. 47, 503 (1969)

5) K.B.Wiberg und B.I.Rowland
J.Am.Chem.Soc. 77, 2205 (1955)

6) H.M.Relles
J.Org.Chem. 33, 2245 (1968)

7) O.H.Wheeler, F.Roman und O.Rosado
J.Org.Chem. 34, 966 (1969)

8) M.S.Newman und H.A.Karnes
J.Org.Chem. 31, 3980 (1966)

9) H.Kwart und E.R.Evans
J.Org.Chem. 31, 410 (1966)

10) C.E.Reinecke und C.T.Goralski
J.Org.Chem. 42, 1139 (1977)

11) A.Schönberg und L.v.Vargha
Ber.Dtsch.Chem.Ges. 36, 178 (1930)

12) D.H.Powers und D.S.Tarbell
J.Am.Chem.Soc. 78, 70 (1956)

13) Y.Araki
Bull.Chem.Soc.Jpn. 43, 252 (1970)

14) B.Cross, R.J.G.Searle und R.E.Woodall
J.Chem.Soc. C 1971, 1833

15) G.Höfle und W.Steglich
Chem.Ber. 105, 1368 (1972)

16) K.Miyazaki
Tetrahedron Lett. 1968, 2793

17) R.Gompper und W.Elser
Angew.Chem. 79, 382 (1967),
Int.Ed.Engl. 6, 366 (1967)

18) R.Gompper, W. Elser und H.J.Müller
Angew.Chem. 79, 473 (1967),
Int.Ed.Engl. 6, 453 (1967)

19) R.Gompper, B.Wetzel und W.Elser
Tetrahedron Lett. 1968, 5519

20) R.Gompper und W.Töpfl
Chem.Ber. 95, 2861 (1962)

21a) P.Yates, D.R.Moore und T.R.Lynch
Can.J.Chem. 49, 1456 (1971)

b) P.Yates, T.R.Lynch und D.R.Moore
Can.J.Chem. 49, 1467 (1971)

22) N.F.Haley
J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1977, 207

23) K.Dickoré und R.Wegler
Angew.Chem. 78, 1023 (1966),
Int.Ed.Engl. 5, 970 (1966)

24) D.C.Dittmer, H.E.Simmons und R.D.Vest
J.Org.Chem. 29, 497 (1964)

25) Rohm and Haas Co. (Erf. S.A.Greenfield)
US-Pat. 3772331 (13. Nov. 1973), Chem.Abstr. 80:
P 47969q (1974)

26) M.S.Raasch
J.Org.Chem. 35, 3470 (1970)

27) E.Schaumann, E.Kausch und E.Rossmanith
Liebigs Ann.Chem. 1978, 1543

28) R.Okazaki, A.Kitamura und N.Inamoto
J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1975, 257

29) R.Okazaki, M.O-oka und N.Inamoto
J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1976, 562

30) F.A.Carey und A.S.Court
J.Org.Chem. 37, 4474 (1972)

31) R.Gompper und H.-U.Wagner
Angew.Chem. 88, 389 (1976),
Int.Ed.Engl. 15, 321 (1976)

32a) R.Sobotta
Dissertation, Universität München 1979

b) R.Gompper und R.Sobotta
Tetrahedron Lett. 1979, 921

33) R.Gompper
Angew.Chem. 81, 348 (1969),
Int.Ed.Engl. 8, 312 (1969)

34) C.Jutz
Top.Curr.Chem. 73, 125 (1978)

35a) H.Meerwein, W.Florian, N.Schön und G.Stopp
Liebigs Ann.Chem. 641, 1 (1961)

b) H.Bredereck, F.Effenberger und H.Botsch
Chem.Ber. 97, 3397 (1964)

36) Y.Ueno, Y.Masuyama und M.Okawara
Tetrahedron Lett. 1974, 2577

37) G.Ayrey, R.C.Poller und I.H.Siddiqui
J.Polym.Sci. B 8, 1 (1970),
Chem.Abstr. 72: 112185 (1970)

38) American Cyanamid Co. (Erf. W.L.Mosby)
US-Pat. 3429905 (25. Feb. 1969), Chem.Abstr. 70:
P 115333y (1969)

39) R.Seltzer
J.Org.Chem. 33, 3896 (1968)

40) R.Schenck und H.Finken
Liebigs Ann.Chem. 462, 269 (1928)

41) L.Henriksen, P.H.Nielsen, G.Borch und P.Klaeboe
Spectrochim.Acta A 31, 373 (1975)

42) A.Schönberg und E.Frese
Chem.Ber. 101, 701 (1968)

43) A.Hantzsch und M.Wolvekamp
Liebigs Ann.Chem. 33, 265 (1904)

44) Y.Ueno und M.Okawara
Chem.Lett. 1973, 863

45a) C.S.Schneider
Dissertation, Universität München 1977

b) R.Gompper und C.S.Schneider
Synthesis 1979, 215

46) B.Föhlisch, P.Bürgle und D.Krockenberger
Chem.Ber. 101, 2717 (1968)

47) K.Yamamoto, S.Kajigaeshi und S.Kanemasa
Chem.Lett. 1977, 85

48) R.Gompper, A.Studeneer und W.Elser
Tetrahedron Lett. 1968, 1019

49) L.A.Paquette und N.Horton
Tetrahedron Lett. 1968, 2289

50) M.Cavazza, G.Morganti und F.Pietra
Tetrahedron Lett. 1978, 2137

51) D.B.Denney und M.J.Boskin
J.Am.Chem.Soc. 82, 4736 (1960)

52) M.J.Boskin und D.B.Denney
Chem.Ind. (London) 1959, 330

53) R.E.Davis
J.Org.Chem. 23, 1767 (1958)

54) R.Gompper und W.Elser
Liebigs Ann.Chem. 725, 73 (1969)

55) U.Wolf
Dissertation, Universität München 1978

56) T.Fukunaja
J.Am.Chem.Soc. 98, 610 (1976)

57) G.Ege, H.O.Frey und E.Schuck
Synthesis 1979, 376

58) S.Danishefsky, C.F.Yan und P.M.McCurry, Jr.
J.Org.Chem. 42, 1819 (1977)

59) S.Danishefsky, T.Kitahara, P.F.Schuda und S.J.Etheredge
J.Am.Chem.Soc. 98, 3028 (1976)

60) J.F.W.Keana und P.E.Eckler
J.Org.Chem. 41, 2850 (1976)

61) S.Danishefsky und T.Kitahara
J.Am.Chem.Soc. 96, 7807 (1974)

62) S.Danishefsky, M.P.Prisbylla und S.Hiner
J.Am.Chem.Soc. 100, 2918 (1978)

63) S.Danishefsky, R.K.Singh und R.B.Gammill
J.Org.Chem. 43, 379 (1978)

64) J.Banville und P.Brassard
J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 1852

65) J.L.Grandmaison und P.Brassard
J.Org.Chem. 43, 1435 (1978)

66) K.Krohn und K.Tolkiehn
Tetrahedron Lett. 1978, 4023

67) T.Ibuka, Y.Mori und Y.Inubushi
Tetrahedron Lett. 1976, 3169

68) D.R.Anderson und T.H.Koch
J.Org.Chem. 43, 2726 (1978)

69) K.Yamamoto, S.Suzuki und J.Tsuji
Chem.Lett. 1978, 649

70) D.A.Evans, C.A.Bryan und C.L.Sims
J.Am.Chem.Soc. 94, 2891 (1972)

71) B.M.Trost und A.J.Bridges
J.Am.Chem.Soc. 98, 5017 (1976)

72) B.M.Trost, J.Ippen und W.C.Vladuchick
J.Am.Chem.Soc. 99, 8116 (1977)

73) P.Blatcher, J.I.Grayson und S.Warren
J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1978, 657

74) S.Danishefsky, R.McKee und R.K.Singh
J.Org.Chem. 41, 2934 (1976)

75) S.Hünig und H.Kahanek
Chem.Ber. 90, 238 (1957)

76) N.F.Fegley, N.M.Bortnick und C.H.McKeever
J.Am.Chem.Soc. 79, 4140 (1957)

77) L.E.Overman, G.F.Taylor und P.J.Jessup
Tetrahedron Lett. 1976, 3089

78) L.E.Overman, G.F.Taylor, K.N.Houk und N.L.Domelsmith
J.Am.Chem.Soc. 100, 3182 (1978)

79) L.E.Overman, G.F.Taylor, C.B.Petty und P.J.Jessup
J.Org.Chem. 43, 2164 (1978)

80) W.Oppolzer, L.Bieber und E.Francotte
Tetrahedron Lett. 1979, 981

81) R.F.Heck und J.P.Nolley, Jr.
J.Org.Chem. 37, 2320 (1972)

82) I.Shahak und Y.Sasson
Tetrahedron Lett. 1973, 4207

83) J.Liebscher und H.Hartmann
J.Prakt.Chem. 318, 705 (1976)

84) F.Bohlmann, R.Herrmann, H.Schwarz, H.M.Schiebel und N.Schröder
Tetrahedron 33, 357 (1977)

85) G.Simchen
in: Iminium Salts in Organic Chemistry (H.Böhme and H.G. Viehe, Eds.) Part 2, S. 393
Advances in Organic Chemistry (E.C.Taylor, Ed.), Vol. 9, John Wiley and Sons, New York 1979

86a) R.Huisgen, K.Herbig, A.Siegl und H.Huber
Chem.Ber. 99, 2526 (1966)

b) K.Herbig, R.Huisgen und H.Huber
Chem.Ber. 99, 2546 (1966)

87) E.Winterfeldt und H.Preuss
Chem.Ber. 99, 450 (1966),
Angew.Chem. 77, 679 (1965),
Int.Ed.Engl. 4, 689 (1965)

88) A.Halleux und H.G.Viehe
J.Chem.Soc. C 1970, 881

89) C.Jutz und R.-M.Wagner
Angew.Chem. 84, 299 (1972),
Int.Ed.Engl. 11, 315 (1972)

90) C.Jutz, R.-M.Wagner, A.Kraatz und H.-G.Löbering
Liebigs Ann.Chem. 1975, 874

91) K.C.Brannock, R.D.Burpitt, V.W.Goodlett und J.C.Thweatt
J.Org.Chem. 28, 1464 (1963)

92) C.F.Huebner, L.Dorfman, M.M.Robison, E.Donoghue,
W.G.Pierson und P.Strachan
J.Org.Chem. 28, 3134 (1963)

93) V.Prelog und R.Schneider
Helv.Chim.Acta 32, 1632 (1949)

94) Z.Arnold und A.Holý
Collect.Czech.Chem.Commun. 28, 2040 (1963)

95) C.Jutz, R.Kirchlechner und H.-J.Seidel
Chem.Ber. 102, 2301 (1969)

96) H.Neunhoeffer und G.Werner
Liebigs Ann.Chem. 1973, 1955

97) J.Kučera und Z.Arnold
Collect.Czech.Chem.Commun. 32, 1704 (1967)

98) Z.Arnold
Collect.Czech.Chem.Commun. 38, 1168 (1973)

99) K.Reiß
Dissertation, Universität München 1978

100) F.Effenberger, P.Fischer, W.W.Schoeller und W.D.Stohrer
Tetrahedron 34, 2409 (1978)

101) J.R.Leto und M.F.Leto
J.Am.Chem.Soc. 83, 2944 (1961)

102) R.Gompper, E.Kutter und H.Kast
Angew.Chem. 79, 147 (1967),
Int.Ed.Engl. 6, 171 (1967)

103) R.Gompper und H.-D.Lehmann
Angew.Chem. 80, 38 (1968),
Int.Ed.Engl. 7, 74 (1968)

104) K.-P.Paul
Dissertation, Universität München 1969

105) W.Seeliger, E.Aufderhaar, W.Diepers, R.Feinauer,
R.Nehring, W.Thier und H.Hellmann
Angew.Chem. 78, 913 (1966),
Int.Ed.Engl. 5, 875 (1966)

106) W.Theilacker und K.-W.Thiem
Chem.Ber. 103, 670 (1970)

107) W.Ried und H.-E.Erle
Chem.Ber. 112, 640 (1979)

108) T.Saegusa, I.Murase und Y.Ito
J.Org.Chem. 36, 2876 (1971)

109) T.Saegusa, I.Murase und Y.Ito
Tetrahedron 27, 3795 (1971)

110) L.A.Paquette, M.J.Wyvratt und G.R.Allen, Jr.
J.Am.Chem.Soc. 92, 1763 (1970)

111) D.H.Aue und D.Thomas
J.Org.Chem. 40, 1349 (1975)

112) A.Demoulin, H.Gorissen, A.-M.Hesbain-Frisque und L.Ghosez
J.Am.Chem.Soc. 97, 4409 (1975)

113) L.A.Wendling und R.G.Bergman
J.Am.Chem.Soc. 96, 308 (1974)

114) L.A.Wendling und R.G.Bergman
J.Org.Chem. 41, 831 (1976)

115) A.Padwa, J.K.Rasmussen und A.Tremper
J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1976, 10

116) Th.Kauffmann, E.Köppelmann und H.Berg
Angew.Chem. 82, 138 (1970),
Int.Ed.Engl. 9, 163 (1970)

117) Th.Kauffmann, H.Berg, E.Köppelmann und D.Kuhlmann
Chem.Ber. 110, 2659 (1977)

118) Th.Kauffmann, U.Koch, F.Steinseifer und A.Vahrenhorst
Tetrahedron Lett. 1977, 3341

119) Th.Kauffmann, A.Busch, K.Habersaat und E.Köppelmann
Angew.Chem. 85, 584 (1973),
Int.Ed.Engl. 12, 569 (1973)

120) A.Dehnel, J.P.Finet und G.Lavielle
Synthesis 1977, 474

121) D.J.Brown und K.Ienega
J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1 1974, 372

122) S.D.Worley, K.G.Taylor, B.Venugopalan und M.S.Clark, Jr.
Tetrahedron 34, 833 (1977)

123) H.G.Viehe und D.Scholz
Chimia 29, 512 (1975)

124) J.Baum, D.Scholz, F.Tataruch und H.G.Viehe
Chimia 29, 514 (1975)

125) H.Böhme und A.Ingendoh
Chem.Ber. 112, 1297 (1979)

126) J.P.Schoeni und J.P.Fleury
Tetrahedron 31, 671 (1975)

127) D.Arlt
Synthesis 1970, 20

128) K.Burger, G.Dirnsteiner und J.Fehn
Liebigs Ann.Chem. 747, 45 (1971)

129) E.Öhler und U.Schmidt
Chem.Ber. 112, 107 (1979)

130) G.Stork, A.Y.W.Leong und A.M.Touzin
J.Org.Chem. 41, 3491 (1976)

131) H.Bredereck, G.Simchen und R.Wahl
Chem.Ber. 101, 4048 (1968)

132) J.J.Fitt und H.W.Gschwend
J.Org.Chem. 42, 2639 (1977)

133) D.F.Sullivan, D.I.C.Scopes, A.F.Kluge und J.A.Edwards
J.Org.Chem. 41, 1112 (1976)

134) D.Hoppe
Angew.Chem. 87, 449 (1975),
Int.Ed.Engl. 14, 424 (1975)

135) H.Günther und S.Castellano
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 70, 913 (1966)

136) S.Gabriel
Ber.Dtsch.Chem.Ges. 43, 1283, 134 (1910)

137) M.Bachstez
Ber.Dtsch.Chem.Ges. 47, 3163 (1914)

138) D.Tarbell, H.Hirschler und R.Carlin
J.Am.Chem.Soc. 72, 3138 (1950)

139) J.C.Meslin, A.Reliquet, F.Reliquet und C.TeaGokou
C.R.Ácad.Sci., Ser. C 286, 397 (1978)

140) R.Sobotta
Persönliche Mitteilung 1978

141) H.Neunhoeffer und B.Lehmann
Liebigs Ann.Chem. 1975, 1113

142) R.Richter
Tetrahedron Lett. 1968, 5037

143) D.H.Aue und D.Thomas
J.Org.Chem. 40, 2356 (1975)

144) Takeda Chemical Industries, Ltd. (Erf. S.Senda, H.Fujimura und H.Izumi)
Japan. Pat. 7907 ('65) (22. Apr. 1965), Chem.Abstr. 64: P 12694c (1966)

145) Z.Arnold und A.Holý
Collect.Czech.Chem.Commun. 30, 47 (1965)

146) K.Bichlmayer
Persönliche Mitteilung 1979

147) R.Gompper und K.Bichlmayer
Angew.Chem. 91, 170 (1979),
Int.Ed.Engl. im Druck

148) D.J.Brown und L.N.Short
J.Chem.Soc. 1953, 331

149) P.Lardenois, M.Sélim und M.Sélim
Bull.Soc.Chim.Fr. 1971, 1858

150) D.J.Brown und T.Teitei
J.Chem.Soc. 1965, 755

151) A.Holý und Z.Arnold
Collect.Czech.Chem.Commun. 30, 53 (1965)

152) Ref. 34), S. 137, 145 ff.

153) United States Dept. of the Navy (Erf. P.R.Hammond)
US-Pat.Appl. 589489 (20. Juni 1975), Chem.Abstr. 84: P 137228j (1976)

154) H.Bredereck, R.Gompper, K.Klemm und B.Föhlisch
Chem.Ber. 94, 3119 (1961)

155) F.Effenberger und R.Niess
Chem.Ber. 101, 3787 (1968),
Angew.Chem. 79, 1100 (1967),
Int.Ed.Engl. 6, 1067 (1967)

156) F.Effenberger, K.E.Mack, K.Nagel und R.Niess
Chem.Ber. 110, 165 (1977) u. dort zit. Lit.

157) C.Jutz und E.Müller
Angew.Chem. 78, 747 (1966),
Int.Ed.Engl. 5, 724 (1966)

158) W.Bunge
in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller),
4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart 1959

159) A.Weissberger und E.S.Proskauer
Organic Solvents, Technique of Organic Chemistry,
Vol. 7, Interscience Publishers, New York 1955

160) Organikum, 10. Aufl., S. 699, VEB Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1971

Lebenslauf

06.06.49	Geboren in Bremen Eltern: Zollrat Ernst Heinemann und seine Ehefrau Lieselotte, geb. Wernicke
09.04.56	Eintritt in die Grundschule, Bremen
April 60	Übertritt in das Alte Gymnasium in Bremen
10.06.68	Reifeprüfung
01.10.68 - 31.03.70	Grundwehrdienst in Buxtehude (Kreis Stade)
April 70	Beginn des Studiums der Chemie (Diplom) an der Universität Kiel
28.04.72	Diplomchemiker-Vorprüfung
02.11.72	Fortsetzung des Studiums an der Universität München
30.04.75	Mündlicher Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung
seit 15.05.75	Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gompper
15.05.75 - 31.03.76	Wissenschaftliche Hilfskraft
seit 01.04.76	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten